Digitized by Google

PAA

Annalen

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XLVII.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XLVII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT DREIUNDACHTZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST NEUN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1892.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

-14808-

ASTOR LIBRARY
MAR
9
1893
NEW YORK

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt.

Neue Folge. Band XLVII.

Neuntes Heft.

Seite

I. H. v. Helmholtz. Das Princip der kleinsten Wirkung in der Electrodynamik 1

II. W. Negbaur. Ueber die Potentialdifferenzen von Ketten mit trockenen festen Electrolyten 27

III. U. Saxén. Ueber die Reciprocität der electrischen Endosmose und der Strömungsströme 46

IV. V. Bjerknes. Die Resonanzerscheinung und das Absorptionsvermögen der Metalle für die Energie electrischer Wellen 69

V. L. Zehnder. Zur objectiven Darstellung der Hertz'schen Versuche über Strahlen electrischer Kraft 77

VI. D. A. Goldhammer. Die Dispersion der Absorption des Lichtes nach der electrischen Lichttheorie 93

VII. L. Holborn und W. Wien. Ueber die Messung hoher Temperaturen 107

VIII. G. Melander. Ueber die Ausdehnung der Gase bei niedrigen Drucken. 135

IX. J. v. Zakrzevski. Ueber das specifische Gewicht und die Schmelzwärme des Eises 155

X. K. VonderMühll. Ueber die theoretischen Vorstellungen von Georg Simon Ohm 163

XI. M. Toepler. Aenderung des specifischen Volumens des Schwefels mit der Temperatur 169

Digitized by Google

Seite

XII. K. Wesendonck. Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. v. Obermeyer „Untersuchungen über die Entladungen der Electricität aus Spitzen etc.“ 175

Geschlossen am 1. September 1892.

Zehntes Heft.

I. D. Shea. Zur Brechung und Dispersion des Lichtes durch Metallprismen 177

II. H. E. J. G. du Bois und H. Rubens. Ueber ein Brechungsgesetz für den Eintritt des Lichtes in absorbirende Medien 203

III. B. W. Snow. Ueber das ultrarothe Emissionsspectrum der Alkalien 208

IV. P. Glan. Zur absoluten Phasenänderung des Lichtes durch Reflexion 252

V. F. Koláček. Theorie der Doppelbrechung in inductiver Darstellung 258

VI. D. A. Goldhammer. Studien über die electrische Lichttheorie 265

VII. R. Lohnstein. Ueber den Durchgang schwacher Ströme durch Electrolytzellen 299

VIII. W. Wien. Ueber die Bewegung der Kraftlinien im electromagnetischen Felde 327

IX. D. A. Goldhammer. Zur electrischen Theorie der magnetooptischen Erscheinungen 345

X. H. Ebert. Ein automatischer Stromunterbrecher für Accumulatoren 349

XI. G. Berthold. Zur Geschichte des Leidenforst'schen Phänomens; eine literar-historische Notiz 350

Geschlossen am 15. September 1892.

Elftes Heft.

I. A. Oberbeck. Ueber das Verhalten des allotropen Silbers gegen den electrischen Strom 353

II. W. Hallwachs. Ueber die Brechungsexponenten verdünnter Lösungen 380

III. M. Cantor. Ueber Capallaritätsconstanten 399

Digitized by Google

Seite

IV. M. Cantor. Zur Chemie des Accumulators 424

V. O. Lehmann. Ueber das Entladungspotentialgefälle . . . 426

VI. K. Scheel. Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur 440

VII. B. Galitzine. Eine Methode zur Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe und der Ausdehnung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen 466

VIII. B. Galitzine. Ueber strahlende Energie 479

IX. J. Elster und H. Geitel. Notiz über Wasserfallelectricität 496

X. A. Oberbeck. Apparat zur Demonstration der Wheatstone'schen Brückenanordnung 498

XI. O. Troje. Zur Bestimmung des Coefficienten der Selbstinduction mit Hülfe des Electrodynamometers 501

Wilhelm Weber's Werke 512

Geschlossen am 15. October 1892.

Zwölftes Heft.

I. D. Kreichgauer und W. Jäger. Ueber den Temperaturcoefficienten des electrischen Widerstandes von Quecksilber und die Quecksilberwiderstände der Reichsanstalt 513

II. K. Wesendonck. Ueber Electricitätserregung bei Reibung von Gasen an Metallen 529

III. F. Richarz. Ueber die galvanische Polarisation an kleinen Electroden 567

IV. Kr. Birkeland. Electrische Schwingungen in Drähten, directe Messung der fortschreitenden Welle 583

V. Oskar Werner. Bestimmung von Dielectricitätsconstanten mittels des Differentialinductors 613

VI. Max Wien. Ueber Widerstandsmessungen mit Hülfe des Telephons 626

VII. Chr. Wiener. Die Zerstreuung des Lichtes durch matte Oberflächen 638

VIII. Chr. Wiener. Die Empfindungseinheit zum Messen der Empfindungsstärke 659

IX. W. Voigt. Ueber innere Reibung fester Körper, insbesondere der Metalle 671

Seite

X. F. Niemöller. Ueber die Messung der Diffusionscoefficienten von Flüssigkeiten 694

XI. G. de Metz. Ueber die absolute Compressibilität des Quecksilbers 706

XII. G. Helm. Die Fortpflanzung der Energie durch den Aether 743

XIII. E. Cohn. Zu Hrn. Winkelmann's Abhandlung: „Ueber die Verwendung und Wirkungsweise des Telephons bei electrischen Nullmethoden 752

XIV. F. Kohlrausch. Ueber Lösung von Natrium-Silikaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Constitution 756

XV. G. Quincke. Ueber das Verhalten des polarisirten Lichtes bei der Beugung 765

XVI. E. Lommel. Sichtbare Darstellung der äquipotentialen Linien in durchströmten Platten; Erklärung des Hall'schen Phänomens 766

Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin. v. 11, no. 6

Sitzung vom 21. October 1892.

W. Jäger und D. Kreichgauer. Ueber den Temperaturcoefficienten des Quecksilbers 767

L. Arons. Ueber einen Quecksilberlichtbogen 767

Geschlossen am 15. November 1892.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Saxén Fig. 1—3. Holborn u. Wien Fig. 4—9.
„ II. Shea Fig. 1 u. 1a. H. E. J. G. du Bois u. H. Rubens Fig. 2. Ebert Fig. 3.
„ III—V. B. W. Snow Fig. 1—9.
„ VI. Cantor Fig. 1—7. Lehmann Fig. 8—14. Galitzine Fig. 15.
„ VII. Kreichgauer u. Jäger A Fig. 1—9. Wesendonck B Fig. 1—23.
„ VIII. Birkeland Fig. 1—6. Wien Fig. 7—11. de Metz Fig. 12—17.
„ IX. Chr. Wiener.

Digitized by Google

1892. ANNALEN № 1.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLVII.

I. *Das Princip der kleinsten Wirkung in der Electrodynamik; von H. v. Helmholtz.*

(Aus den Sitzungsber. der Berliner Akad. vom 12. Mai 1892; mit erläuternden Zusätzen versehen.)

§ 1. Einleitung.

Ich habe in meinen früheren Arbeiten über das Princip der kleinsten Wirkung[1]) gezeigt, dass es auch auf unvollständige Formen des Problems passt, in denen einzelne Coordinaten eliminirt werden konnten, weil einzelne Kräfte, die sonst hätten eingreifen können, fehlten oder nicht wirksam wurden, und dass dabei ganz abweichende Formen des kinematischen Potentials eintreten können, in denen die Trennung der beiden Formen der Energie nicht mehr zu erkennen ist, wo vielmehr die Function H, welche als das *kinetische Potential* bezeichnet wurde, irgend welche Function der allgemeinen Coordinaten p_a und der entsprechenden Geschwindigkeiten $q_a = dp_a/dt$ sein kann. Immer ist dabei vorauszusetzen, dass der Zustand des Systems in jedem Augenblicke durch die Werthe der Grössen p_a, q_a und eventuell eine Anzahl unveränderlicher Grössen vollständig bestimmt sei.

Hamilton's Principalform des Princips der kleinsten Wirkung hat den Vortheil, dass in ihr der Werth der potentiellen Energie auch von der Zeit abhängig sein darf, und dass sie also Glieder aufnehmen kann, welche veränderliche äussere Kräfte enthalten, oder Kräfte, die nicht zu den conservativen reinen Bewegungskräften gehören, vielmehr die Einmischung anderer physikalischer Processe erfordern. Ich habe schon in meinem früheren Aufsatze diesen Umstand benutzt, um Lagrange's Ausdrücke für die Kräfte, die im Sinne der

1) Journal für a. u. r. Mathematik **100.** p. 141. 163.

Digitized by Google

einzelnen Coordinaten wirken, daraus herzuleiten. Bezeichnen wir, wie dort, mit P_a die Kräfte, welche in Richtnng der p_a wirken, d. h. setzen wir fest, dass $P_a \delta p_a$ die Arbeit sei, welche das System abgibt, wenn nur die Aenderung δp_a in ihm eintritt, und dass gleichzeitig P_a ein solches Aggregat von Kraftcomponenten sei, dass es keine Arbeit leistet, wenn irgend eine andere Coordinate des Systems sich ändert, so ist Hamilton's Form des Princips so zu formuliren:

$$\text{(A)} \qquad \delta \int_{t_0}^{t_1} [\Phi + \Sigma\{P_a \cdot p_a\} - L]\, dt = 0$$

und darin die Variation nach allen p_a auszuführen, während die P_a als nicht zu variirende Functionen der Zeit gelten. Es folgen daraus die bekannten Werthe, wie sie Lagrange gegeben:

$$\text{(A}_1\text{)} \qquad P_a = -\frac{\partial \Phi}{\partial p_a} + \frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial q_a}\right].$$

Die wesentliche Bedingung aber, damit dieser Werth der Kraft gewonnen wird, ist die, dass unter dem Integralzeichen die P_a nicht mit Coefficienten multiplicirt sind, die q_a enthalten; sonst ergibt sich bei der Variation P_a multiplicirt $\partial \delta p_a / dt$, welches letztere man, sobald auch P_a von t abhängig ist, nicht mehr durch partielle Integration fortschaffen und auf δp_a so zurückführen kann, dass der Werth von P_a rein heraustritt.

Diese Bedingung wird nun auch erfüllt werden müssen, wenn das kinetische Potential $[\Phi - L]$ durch Elimination in eine andere Form H gebracht ist, wo das H irgend welche Function der p_a und q_a bedeutet. Auch dann dürfen die Coefficienten der P_a nicht die q_a enthalten, während sehr wohl Formen denkbar wären, wo mehrere Kräfte P_a zusammengefasst werden könnten in ein P, welches mit einer Function der Coordinaten allein multiplicirt wäre.

Der Werth der gesammten Energie E des Systems war dort gefunden worden:

$$\text{(A}_2\text{)} \qquad E = +H - \Sigma_a\left[\frac{\partial H}{\partial q_a} \cdot q_a\right].$$

Für jede durch die Bedingung A bestimmte Bewegung des Systems gilt dann die Gleichung:

Digitized by Google

$$(A_3) \qquad -\frac{dE}{dt} = +\Sigma\left\{P_a \cdot \frac{dp_a}{dt}\right\}.$$

Rechts steht hier der Werth der vom System nach aussen abgegebenen Arbeit, für die Zeiteinheit berechnet, links der entsprechende Verlust der Energie des Systems; diese Gleichung spricht also das Princip von der Constanz der Energie für jedes System aus, dessen Bewegungen in der besprochenen Form dargestellt werden können.

Nun erlauben uns physikalische Untersuchungen meistens auch an einem System von unbekannter Zusammensetzung und unbekannten inneren Kräften, welches durch wechselnde Zustände hindurchgeht, die durch messbare äussere Zeichen erkennbar sind, zu bestimmen, wieviel Arbeitsäquivalente von dem System während der verschiedenartigen möglichen Veränderungen seines Zustandes aufgenommen oder abgegeben werden. Bezeichnen wir also solche Zustände des Systems durch eine Reihe messbarer Grössen $\mathfrak{p}_a$, $\mathfrak{r}_a$, so werden sich im allgemeinen bestimmen lassen die Arbeitsquanta $(\mathfrak{P}_a \cdot d\mathfrak{p}_a)$, bez. $\mathfrak{R}_a \cdot d\mathfrak{r}_a)$, welche das System abgibt, wenn in ihm die durch $d\mathfrak{p}_a$ gemessene Aenderung des Zustandes $\mathfrak{p}_a$ oder $d\mathfrak{r}_a$ des Zustandes $\mathfrak{r}_a$ eintritt. Dabei müssen natürlich alle Arten von Arbeitsäquivalenten berücksichtigt werden, also namentlich auch die etwa entwickelte Wärme. Wir werden uns im allgemeinen also auch für ein System von ganz unbekannter innerer Zusammensetzung eine Kenntniss davon verschaffen können, in welcher Weise die Function E abhängig ist von den $\mathfrak{p}_a$, $\mathfrak{r}_a$, die den augenblicklichen Zustand bestimmen. Natürlich wird der Werth von E eine willkürliche additive Constante enthalten, da immer nur Differenzen von E, die verschiedenen Zuständen entsprechen, gemessen werden können.

Eine solche Untersuchung wird gleichzeitig ergeben, ob das Gesetz von der Erhaltung der Energie in dem Systeme erfüllt ist, oder ob wir noch nach anderen bisher unbekannten Veränderungen suchen müssen, welche Energiemengen entsprechen.

Nehmen wir an, das Gesetz der Energie bestätige sich, sodass wir den Werth von E als Function der $\mathfrak{p}_a$ und $\mathfrak{r}_a$ wirklich zu kennen annehmen dürfen, wie es also z. B. im Gebiete der electromagnetischen Erscheinungen wirklich der

Digitized by Google

Fall ist, so würde weiter nach dem *kinetischen Potential* des Systems zu fragen sein.

In einem Systeme ponderabler Körper, dessen innere Kräfte conservativ sind, wissen wir in der Regel, welche von den Grössen p_a und r_a Coordinaten, und welche Geschwindigkeiten bezeichnen, und wir können die ersteren den früher gebrauchten p_a gleichsetzen, die Geschwindigkeiten den q_a. Dann ist es bis zu einer gewissen Grenze möglich, mittels der Gleichung (A_2) das H zu finden. Wie ich in meinen früheren Aufsätzen zeigte, bleibt nur unbestimmt eine lineare homogene Function der q_a, welche additiv zum Werthe des H hinzutritt, weil solche lineare Glieder aus dem Werthe des E sich wegheben.

Aber dies lässt sich nicht ausführen, wenn wir nicht erkennen können, welche der inneren Veränderungen des Systems Lagenänderungen einzelner Theile, welche dagegen Geschwindigkeitsänderungen unbekannter innerer Bewegungen, oder auch vielleicht Aenderungen der Bewegungsmomente entsprechen. Und in dieser Lage sind wir im Gebiete der Electrodynamik. Wir haben es dort zu thun mit Electrisirung und Magnetisirung einzelner Körper und Substanzen. Beide Zustände können dauernd bestehen. Electrische Ströme rufen magnetische Kräfte, magnetische Aenderungen electrische Kräfte hervor.

Wir werden also, ohne uns auf Gleichung (A_2) stützen zu können, versuchen müssen, ob wir die empirisch gefundenen Gesetze der Electrodynamik, wie sie in Maxwell's Gleichungen ausgesprochen sind, in die Form eines Minimalsatzes bringen können, und welche Analogien diese Form etwa mit der für ponderable Körper zeigt.

Andererseits ist aber zu bemerken, dass, wenn wir nicht von vornherein festsetzen oder durch die Schreibweise bezeichnen, dass $q_a = dp_a/dt$ sein solle, wir diese Beziehung durch Hinzufügung passender Glieder zu der Minimalgleichung aus dieser werden hervorgehen lassen können. Ich hatte schon in meiner früheren Arbeit[1]) die Gleichung (A) auf eine solche Form gebracht. Wenn nämlich der Werth der lebendigen Kraft L explicite als Function der q_a gegeben ist,

---

1) v. Helmholtz, Journal für Math. **100.** p. 151.

Digitized by Google

$$(A_4) \qquad L = \tfrac{1}{2} \cdot \Sigma_a \Sigma_b \{A_{a,b} q_a \cdot q_b\},$$

so setze das kinetische Potential

$$(A_5) \qquad A = \Phi + \Sigma_a [P_a \cdot p_a] + \Sigma_a \Sigma_b \left[A_{a\,b} \cdot q_b \left[\tfrac{1}{2} q_a - \frac{d p_a}{d t} \right] \right].$$

Die Indices a, b werden beide, als alle ganze Zahlen von 0 bis ∞ unabhängig voneinander durchlaufend, betrachtet. Dann gibt die Variation nach q_b

$$\Sigma_a \left\{ A_{a\,b} q_b \left[q_a - \frac{d p_a}{d t} \right] \right\} = 0$$

für alle Indices b. Da die Determinante der Coefficienten $A_{a\,b} \cdot b_b$ wegen der Veränderlichen q_b nicht allgemein gleich Null sein kann, folgt aus diesen Gleichungen:

$$\left(q_a - \frac{d p_a}{d t} \right) = 0,$$

während durch Variation der p_a sich ergibt

$$(A_6) \quad \begin{cases} P_a = -\dfrac{\partial \Phi}{\partial p_a} - \Sigma_{a\,b} \left\{ \dfrac{\partial A_{a\,b}}{\partial p_a} q_b \left[\tfrac{1}{2} q_a - \dfrac{d p_a}{d t} \right] \right\} + \dfrac{d}{d t} \Sigma \{ A_{a\,b} \cdot q_b \} \\ \quad = -\dfrac{\partial \Phi}{\partial p_a} + \dfrac{\partial L}{\partial p_a} - \dfrac{d}{d t} \left(\dfrac{\partial L}{\partial q_a} \right) \end{cases}$$

wie in (A_1).

Wenn wir über das Wesen der electrischen und magnetischen Kräfte und über die Natur des sie tragenden materiellen Substrats uns Vorstellungen bilden wollen, so wissen wir zunächst, dass sie beide unter das Gesetz von der Constanz der Energie fallen; aber wir können freilich die beiden Formen der Energie nicht sicher voneinander trennen, und wir wissen dann weiter nicht, ob sie an den anderen allgemeinen Eigenschaften aller conservativen Bewegungskräfte wägbarer Substanzen theilnehmen, die in dem Princip der kleinsten Wirkung ihren kürzesten Ausdruck finden, und wie ich gezeigt habe, eine Reihe von eigenthümlichen Reciprocitätsgesetzen zwischen den Kräften verschiedenen Ursprungs in einem Systeme wägbarer Massen zum Ausdruck bringen.

Darauf, dass in einem begrenzten Gebiete von electrodynamischen Erscheinungen das Princip der kleinsten Wirkung sich bewährt, habe ich schon in der citirten Arbeit aufmerksam

Digitized by Google

gemacht, nämlich soweit die von Hrn. F. E. Neumann aufgestellten und von mir erweiterten Potentialgesetze reichen, für geschlossene Ströme, deren Zwischenräume frei von magnetischer und electrischer Substanz sind.

Es lag nunmehr die Frage vor, ob das Princip auch die vollständigeren Gleichungen der Electrodynamik in sich aufnehmen könne, wie sie Cl. Maxwell aufgestellt und H. Hertz mit expliciter Entwickelung der von der Bewegung des Medium abhängigen Glieder vervollständigt hat.

Abgesehen von den theoretischen Fragen über die Natur der zu Grunde liegenden Kräfte stellen sich auch noch Fragen über beobachtbare Erscheinungen dabei ein. Die Werthe der ponderomotorischen Kräfte in electromagnetischen Systemen sind nämlich bisher nur aus dem Werthe der Energie hergeleitet worden. Ich habe indessen a. a. O. gezeigt, dass in solchen Fällen, wo das kinetische Potential Glieder enthält, die nach den Geschwindigkeiten linear sind, solche aus dem Werthe der Energie verschwinden und also auch die von ihnen herrührenden Kräfte nicht aus der Energie gefunden werden können. Nun kommen solche linearen Glieder in der That schon in dem nach Hrn. F. E. Neumann's Vorgang gebildeten kinetischen Potentiale vor, sobald permanente Magnete und geschlossene Ströme aufeinander wirken. Die Frage, ob nicht noch mehr dergleichen existiren, war ohne besonders darauf gerichtete Untersuchung nicht zu entscheiden.

In die in Gleichung (A) mit Φ bezeichnete Function kann nur die Arbeit conservativer Kräfte zusammengefasst werden, deren Betrag durch die augenblickliche Lage des Systems vollständig gegeben ist; eben deshalb können auch nur solche in die Function H eingehen. Alle nicht conservativen Kräfte, wie z. B. der reibungsähnliche Widerstand, den electrische Bewegung in Leitern erleidet, sowie diejenigen Kräfte, welche von Massen, die nicht zum System gehören, und von deren veränderlichen Zuständen ausgeübt werden, können nur in die Reihe der Kräfte P_a eintreten, da diese beliebige Functionen der Zeit sein können.

In das kinetische Potential können wir also nur die Vorgänge in Isolatoren aufnehmen. In diesen können bekanntlich neben *dielectrischen Polarisationen, deren Momente für die*

Digitized by Google

Volumeneinheit wir mit $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ bezeichnen, auch *magnetische Polarisationen* theils *temporäre*, theils *permanente* vorkommen. Die Componenten der ersteren bezeichnen wir mit $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, die der anderen mit l, m, n. Angesammelte wahre Electricität bleibt, wie unsere Gleichungen ergeben werden, in einem Isolator den körperlichen Theilen, in denen sie liegt, unverändert anhaftend. Ihre *Raumdichtigkeit* σ ist bekanntlich gegegeben durch die Grösse

$$\sigma = \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z}. \tag{1}$$

Als zu variirende Variable nehmen wir in das electrokinetische Potential ausser den Componenten der dielectrischen Polarisation $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ noch die sogenannten Vectorpotentiale $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ auf, welche letzteren wir statt der magnetischen Momente einführen, mit denen sie, wie wir finden werden, durch die Gleichungen zusammenhängen:

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{L} + l &= \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial z} \\ \mathfrak{M} + m &= \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x} \\ \mathfrak{N} + n &= \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial y}. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Da die $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ gar nicht in den zu variirenden Werth eintreten, so haben die Gleichungen (2) hier nur die Bedeutung, dass sie eine Definition des Sinnes dieser Zeichen geben. Nach vollendeter Variation werden wir erkennen, dass die so definirten Grössen dieselben Gleichungen erfüllen, wie die Werthe der temporären magnetischen Momente nach Maxwell thun, sodass wir sie mit ihnen identificiren können.

Die Grössen l, m, n sollen die permanenten magnetischen Momente bezeichnen, die innerhalb gewisser Grenzen wenigstens sich nicht verändern, und auch in dem betreffenden Substanzelement zu diesem unveränderte Richtung behalten. Bei Dehnungen und Torsionen des betreffenden Volumens, die ja an Magneten mit grosser Coercitivkraft immer äusserst unbedeutend bleiben, wenn sie nicht zerbrechen sollen, dürfen wir hier wohl annehmen, dass sie sich wie temporärmagnetische Volumina bei denselben Eingriffen verhalten, und dass also

Digitized by Google

die dadurch bedingten Aenderungen ihrer Componenten den Gleichungen folgen:

$$(2a)\begin{cases} 0 = \frac{\partial l}{\partial t} + \alpha\left[\frac{\partial l}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial y}[\beta . l - \alpha . m] + \frac{\partial}{\partial z}[\gamma . l - \alpha . n] \\ 0 = \frac{\partial m}{\partial t} + \beta\left[\frac{\partial l}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial z}[\gamma . m - \beta . n] + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha . m - \beta . l] \\ 0 = \frac{\partial n}{\partial t} + \gamma\left[\frac{\partial l}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha . n - \gamma . l] + \frac{\partial}{\partial y}[\beta . n - \gamma . m]. \end{cases}$$

Falls diese Gleichungen auf physische Magnete nicht genau passen sollten, können die dadurch bedingten Abweichungen doch nur unbedeutende Correctionen hervorbringen.

Daraus folgt, wenn wir schreiben

$$(2b) \qquad \frac{\partial l}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial z} = -\tau,$$

$$(2c) \qquad 0 = \frac{\partial \tau}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\alpha\tau) + \frac{\partial}{\partial y}(\beta\tau) + \frac{\partial}{\partial z}(\gamma\tau),$$

d. h. dass $(\tau . dx . dy . dz)$ während der eintretenden Veränderungen constant bleibt.

Aus den Gleichungen (2) ergibt sich dann, dass

$$(2d) \qquad \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial z} = +\tau.$$

Der letzte Werth ist die Raumdichtigkeit des permanenten Magnetismus an den Polen eines Magneten, für den die Constanz des in jedem Körperelement enthaltenen Quantum auch in Maxwell's Gleichungen behauptet wird.

Hier ist noch zu bemerken, dass die Gleichungen (2) zwar die Werthe des $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ vollständig geben, wenn die $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ und l, m, n vollständig gegeben sind, dass aber die $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ nicht vollständig durch die Werthe der $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ und l, m, n bestimmt sind, selbst wenn wir als Grenzbedingung für den unendlichen Raum festhalten, dass die $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ in unendlicher Entfernung gleich Null sein sollen, was ja immer der Fall sein wird, wenn die electrischen Bewegungen erst seit endlicher Zeit aus endlichem Raume sich in die Ferne verbreitet haben.

Um die Werthe der $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ vollständig zu bestimmen, würden wir noch den Werth finden müssen von

$$(2e) \qquad \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial z} = \Delta\Psi.$$

Digitized by Google

Wie sich Ψ bestimmt durch das Variationsproblem, werden wir nachher finden. Wenn dies geschehen, bestimmen sich $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ vollständig aus den Gleichungen (2) und (2e) in bekannter Weise.

Die Grössen $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ werden betrachtet als Functionen der rechtwinkeligen Coordinaten x, y, z fester Raumpunkte, die der Anfangslage des Systems zur Zeit $t = t_0$ entsprechen. Da aber das Medium, welches der Träger der electromagnetischen Vorgänge ist, als beweglich vorgestellt werden soll, so müssen wir noch Verschiebungen der Punkte des Mediums aus der Anfangslage desselben berücksichtigen. Deren Componenten mögen ξ, η, ζ sein und selbst Functionen von x, y, z, t, sodass $(x + \xi)$, $(y + \eta)$, $(z + \zeta)$ als die Coordinaten eines bestimmten identischen Punktes des Mediums zu betrachten sind. Wir wollen einen solchen einen *substantiellen Punkt* nennen, da wir ihm Masse, d. h. Trägheit, nicht sicher zuschreiben können und die gewöhnlichere Bezeichnung „Massenpunkt" deshalb nicht passt.

Die Geschwindigkeitscomponenten bezeichne ich mit

$$\frac{d\xi}{dt} = \alpha, \quad \frac{d\eta}{dt} = \beta, \quad \frac{d\zeta}{dt} = \gamma.$$

Variationen der Lage eines substantiellen Punktes werden durch $\delta\xi$, $\delta\eta$, $\delta\zeta$ gemessen werden. Die x, y, z brauchen wir nicht als variabel zu betrachten, weil wir jede im Verlaufe der Bewegung eingetretene Lage des Systems als Anfangslage für die Verschiebungen im folgenden Zeittheilchen dt betrachten und für sie die Bewegungsgleichungen bilden können.

Dem electrokinetischen Potential Φ gebe ich folgenden Werth, den ich gleich aus mehreren Theilen zum Zwecke besserer Uebersicht zusamenfüge:

$$\Phi = \Phi_e + \Phi_m + \Phi_q + R, \tag{3}$$

$$\Phi_e = \iiint dx\,.\,dy\,.\,dz \left\{ \frac{\mathfrak{X}^2 + \mathfrak{Y}^2 + \mathfrak{Z}^2}{2\varepsilon} \right\}, \tag{3a}$$

$$\Phi_m = \iiint \frac{dx\,.\,dy\,.\,dz}{2\mu} \left\{ \left[\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial z} + l \right]^2 + \left[\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x} + m \right]^2 + \left[\frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial y} + n \right]^2 \right\}. \tag{3b}$$

Digitized by Google

$$\Phi_q = \Phi_{q,1} + \Phi_{q,2} + \Phi_{q,3}$$

$$(3c)\quad \begin{cases} \Phi_{q,1} = A\iiint dx\,.\,dy\,.\,dz\,.\,\mathfrak{U}\left\{\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} + \alpha\,.\,\sigma + \frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{X}\,.\,\beta - \mathfrak{Y}\,.\,\alpha) \right. \\ \qquad\qquad \left. + \frac{\partial}{\partial z}(\mathfrak{X}\,.\,\gamma - \mathfrak{Z}\,.\,\alpha)\right\} \\ \Phi_{q,2} = A\iiint dx\,.\,dy\,.\,dz\,.\,\mathfrak{V}\left\{\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} + \beta\,.\,\sigma + \frac{\partial}{\partial z}(\mathfrak{Y}\,.\,\gamma - \mathfrak{Z}\,.\,\beta) \right. \\ \qquad\qquad \left. + \frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{Y}\,.\,\alpha - \mathfrak{X}\,.\,\beta)\right\} \\ \Phi_{q,3} = A\iiint dx\,.\,dy\,.\,dz\,.\,\mathfrak{W}\left\{\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} + \gamma\,.\,\sigma + \frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{Z}\,.\,\alpha - \mathfrak{X}\,.\,\gamma) \right. \\ \qquad\qquad \left. + \frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{Z}\,.\,\beta - \mathfrak{Y}\,.\,\gamma)\right\}. \end{cases}$$

Der letzte Theil R umfasst die inneren Kräfte, mit denen der im Medium vorausgesetzte Process nach aussen wirkt und welche durch entgegengesetzte äussere balancirt werden müssen, um die in Φ vorausgesetzten Veränderungen ungestört ablaufen zu lassen:

$$(3d)\quad \begin{cases} R = \iiint\{[X\,.\,\mathfrak{X} + Y\,.\,\mathfrak{Y} + Z\,.\,\mathfrak{Z}] + A(u\,.\,\mathfrak{U} + v\,.\,\mathfrak{V} + w\,.\,\mathfrak{W}) \\ \qquad\qquad + (\Xi\,.\,\xi + \Upsilon\,.\,\eta + Z\,.\,\zeta)\}dx\,.\,dy\,.\,dz. \end{cases}$$

Darin seien X, Y, Z die Componenten der electrischen, Ξ, Υ, Z der ponderomotorischen Kraft, u, v, w die Componenten elektrischer Strömung im Leiter.

Alle Raumintegrale sind über den unendlichen Raum zu erstrecken. Im Unendlichen sind die $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$, $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, α, β, γ gleich Null zu setzen. Solange keine Variationen der Lage ausgeführt werden, sind σ, l, m, n, ε und μ als unveränderlich in der Zeit, aber als continuirliche Functionen der Coordinaten anzusehen; das letztere gilt ebenso von α, β, γ. Wir sehen also hier zunächst ab von dem Umstande, dass ε und μ thatsächlich nicht ganz unabhängig sind von der Intensität der Polarisation, bez. von der Deformation des Volumenelementes. Sollten Discontinuitäten dieser Grössen an einzelnen Grenzflächen in besonderen Beispielen vorkommen, so sind diese immer als Grenzfälle continuirlichen Ueberganges zu behandeln.

Digitized by Google

Das Variationsproblem ist alsdann

$$0 = \delta \int_{t_0}^{t_1} \Phi . dt. \tag{4}$$

Als unabhängige Variable werden wir darin die Grössen

$$(\mathfrak{U} . Dx),\ (\mathfrak{V} . Dy),\ (\mathfrak{W} . Dz),\ (\mathfrak{X} . Dy . Dz),\ (\mathfrak{Y} . Dz . Dx),$$
$$(\mathfrak{Z} . Dx . Dy),\ \xi,\ \eta,\ \zeta$$

betrachten. Die ersten sechs sollen bezogen werden auf Linienelemente Dx, Dy, Dz, die mit dem Medium sich fortbewegen, und die $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ auf die Componenten, welche in diese bewegten Linienelemente, bezüglich die $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ auf die, welche in die Normalen der bewegten Flächenelemente hineinfallen. Wenn ξ, η, ζ nicht variirt werden, sind demgemäss $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ als unabhängige Variable zu behandeln, da sich die Dx, Dy, Dz zur Zeit nicht ändern. Dagegen treten bei der Variation der ξ, η, ζ gewisse weiter unten zu besprechende Bestimmungen über die davon abhängigen Variationen der an Raumgebilden haftenden gerichteten Grössen ein.

Nach diesen Festsetzungen erhält man folgende Gleichungen durch die Variation der sechs ersten Grössen als Bedingung für die Forderung (4) mit Berücksichtigung der in (2) gegebenen Bestimmungen:

$$\left\{\begin{aligned}
0 = \delta\mathfrak{U}\Big\{ & A . u + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{N}}{\mu}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mu}\right) + A\Big[\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} + \alpha . \sigma \\
& + \frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{X} . \beta - \mathfrak{Y} . \alpha) + \frac{\partial}{\partial z}(\mathfrak{X} . \gamma - \mathfrak{Z} . \alpha)\Big]\Big\} \\
0 = \delta\mathfrak{V}\Big\{ & A . v + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{L}}{\mu}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mathfrak{N}}{\mu}\right) + A\Big[\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} + \beta . \sigma \\
& + \frac{\partial}{\partial z}(\mathfrak{Y} . \gamma - \mathfrak{Z} . \beta) + \frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{Y} . \alpha - \mathfrak{X} . \beta)\Big]\Big\} \\
0 = \delta\mathfrak{W}\Big\{ & A . w + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mu}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{L}}{\mu}\right) + A\Big[\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} + \gamma . \sigma \\
& + \frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{Z} . \alpha - \mathfrak{X} . \gamma) + \frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{Z} . \beta - \mathfrak{Y} . \gamma)\Big]\Big\} .
\end{aligned}\right. \tag{4a}$$

Wenn das Medium ein Isolator ist, also $u = v = w = 0$, so folgt aus diesen drei Gleichungen, indem man den Factor

von $\delta\mathfrak{U}$ nach x, den von $\delta\mathfrak{V}$ nach y, den von $\delta\mathfrak{W}$ nach z differentiirt:

$$(4\,b)\qquad 0 = \frac{\partial\sigma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\alpha\,.\,\sigma) + \frac{\partial}{\partial y}(\beta\,.\,\sigma) + \frac{\partial}{\partial z}(\gamma\,\sigma),$$

was die bekannte Bedingung dafür ist, dass das Quantum

$$[\sigma\,.\,dx\,.\,dy\,.\,dz]$$

in einem dauernd dieselben substantiellen Punkte umfassenden Volumen des Mediums unveränderlich ist.

In einem nicht isolirenden Medium, wo u, v, w von Null verschieden sein können, ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t}\{\sigma\,.\,dx\,.\,dy\,.\,dz\} = -\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) dx\,.\,dy\,.\,dz,$$

die aus der Lehre von den galvanischen Strömen bekannte Gleichung.

Ferner ergeben die Variationen von $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ folgende Gleichungen:

$$(4\,c)\quad \begin{cases} 0 = +X + \frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} - A\left\{\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha\,.\,\mathfrak{U} + \beta\,.\,\mathfrak{V} + \gamma\,.\,\mathfrak{W}]\right. \\ \qquad\qquad \left. + \beta\left[\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial y} - \frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial z}\right] + \gamma\left[\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial z} - \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial x}\right]\right\} \\ 0 = +Y + \frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon} - A\left\{\frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}[\alpha\,.\,\mathfrak{U} + \beta\,.\,\mathfrak{V} + \gamma\,.\,\mathfrak{W}]\right. \\ \qquad\qquad \left. + \gamma\left[\frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial z} - \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial y}\right] + \alpha\left[\frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial x} - \frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial y}\right]\right\} \\ 0 = +Z + \frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon} - A\left\{\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}[\alpha\,.\,\mathfrak{U} + \beta\,.\,\mathfrak{V} + \gamma\,.\,\mathfrak{W}]\right. \\ \qquad\qquad \left. + \alpha\left[\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial x} - \frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial z}\right] + \beta\left[\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial y} - \frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial z}\right]\right\}. \end{cases}$$

Im Falle die äusseren electromotorischen Kräfte $X = Y = Z = 0$ sind, oder von der Form $\partial\varphi/\partial x$, $\partial\varphi/\partial y$, $\partial\varphi/\partial z$, so gewinnt man aus diesen Gleichungen drei neue, indem man die Differentationen ausführt, welche nöthig sind, um die Grösse

$$[\mathfrak{U}\,.\,\alpha + \mathfrak{V}\,.\,\beta + \mathfrak{W}\,.\,\gamma]$$

zu eliminiren. Dies ergibt:

Digitized by Google

$$(4d)\quad \begin{cases} 0 = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon}\right) + A\left\{\frac{\partial}{\partial t}[\mathfrak{L} + l]\right. \\ \qquad \left. + \frac{\partial}{\partial y}[\beta(\mathfrak{L}+l) - \gamma(\mathfrak{M}+m)] + \frac{\partial}{\partial z}[\gamma(\mathfrak{L}+l) - \alpha(\mathfrak{N}+n)]\right\} \\ 0 = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon}\right) + A\left\{\frac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{M} + \mathfrak{m})\right. \\ \qquad \left. + \frac{\partial}{\partial z}[\gamma(\mathfrak{M}+m) - \beta(\mathfrak{N}+n)] + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha(\mathfrak{M}+m) - \beta(\mathfrak{L}+l)]\right\} \\ 0 = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon}\right) + A\left\{\frac{\partial}{\partial t}(\mathfrak{N} + n)\right. \\ \qquad \left. + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha(\mathfrak{N}+n) - \gamma(\mathfrak{L}+l)] + \frac{\partial}{\partial y}[\beta(\mathfrak{N}+n) - \gamma(\mathfrak{M}+m)]\right\}. \end{cases}$$

Für die Aenderungen der Grössen l, m, n haben wir oben die Gleichungen (2a) festgesetzt; wenn wir sie der Reihe nach mit A multiplicirt zu den Gleichungen (4d) addiren, erhalten wir

$$(4f)\quad \begin{cases} 0 = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon}\right) + A\left\{\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} + \alpha \,.\, \tau + \frac{\partial}{\partial y}[\beta \,.\, \mathfrak{L} - \alpha \,.\, \mathfrak{M}]\right. \\ \qquad \left. + \frac{\partial}{\partial z}[\gamma \,.\, \mathfrak{L} - \alpha \,.\, \mathfrak{N}]\right\} \\ 0 = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon}\right) + A\left\{\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} + \beta \,.\, \tau + \frac{\partial}{\partial z}[\gamma \,.\, \mathfrak{M} - \beta \,.\, \mathfrak{N}]\right. \\ \qquad \left. + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha \,.\, \mathfrak{M} - \beta \,.\, \mathfrak{L}]\right\} \\ 0 = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon}\right) + A\left\{\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial t} + \gamma \,.\, \tau + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha \,.\, \mathfrak{N} - \gamma \,.\, \mathfrak{L}]\right. \\ \qquad \left. + \frac{\partial}{\partial y}[\beta \,.\, \mathfrak{N} - \gamma \,.\, \mathfrak{M}]\right\} \end{cases}$$

Die Gleichungen (4f) und (4a) stimmen mit den von Hrn. H. Hertz gegebenen Gleichungen (1a) und (1b) in Wiedemann's Annalen Bd. 41 p. 374 dem Sinne nach überein. Die Bezeichnungen sind im wesentlichen übereinstimmend. Nur sind unsere Constanten ε und μ dort $4\pi\varepsilon$ und $4\pi\mu$ geschrieben: Ferner sind die hier vorkommenden electromotorischen Kräfte X, Y, Z die von dem electromagnetischen System nach aussen hin wirkenden, und haben deshalb das entgegengesetzte Zeichen, als die, welche die Momente $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ hervorbringen. Ebenso treten an die Stelle der magnetischen Kräfte L, M, N, wie sie bei Hertz vorkommen, deren Werthe durch die Momente ausgedrückt.

Digitized by Google

Die Behandlung des etwa vorkommenden permanenten Magnetismus ist etwas verschieden. Bei Hertz wird permanenter Magnetismus an den Polen eines Stahlmagnets nur in derselben Weise als constante dort angesammelte Quantität behandelt, wie wahre Electricität in einem Isolator. Auf die moleculare Vertheilung braucht dort, wie auch in unseren letzten Gleichungen (4f), keine Rücksicht genommen zu werden; die in den Gleichungen (4e) enthaltenen Sätze ergeben sich dann in dem Sinne, das auch die innern magnetischen Momente des Stahlmagneten nur als temporär durch die Polmassen inducirt erscheinen. Aber die Ableitung der Constanz der Polmassen zwang mich zu dem abweichenden Wege, bei welchem die unterscheidende Thatsache festgehalten wird, dass bleibende moleculare Magnetisirung in den die Polmassen verbindenden gleichartigen Substanztheilen erkennbar ist.

Die Function Ψ der Gleichung (2e) kann aus den Gleichungen (4c) hergeleitet werden; man erhält dadurch aber keine Gleichung, die mehr aussagte, als aus Maxwell's Gleichungen durch Integration folgt.

Variation der Lage. Um die ponderomotorischen Kräfte zu finden, muss man die Lage der substantiellen Punkte, d. h. die Grössen ξ, η, ζ variiren. Dabei sind, wie schon oben bemerkt, nicht mehr $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$, sondern nunmehr

$$(\mathfrak{U} \,.\, Dx),\quad (\mathfrak{V} \,.\, Dy),\quad (\mathfrak{W} \,.\, Dz),$$
$$(\mathfrak{X} \,.\, Dy \,.\, Dz),\quad (\mathfrak{Y}) \,.\, Dz \,.\, Dx),\quad (\mathfrak{Z} \,.\, Dx \,.\, Dy)$$

als unabhängige Variable zu behandeln, die bei der Variation der ξ, η, ζ unverändert bleiben müssen. Ferner ist oben festgesetzt, dass ε und μ in jedem substantiellen Punkte constant bleiben sollen, σ und τ in jedem Körpervolumelement. Dadurch wird bedingt, dass in das räumliche Elementarvolum $(dx \,.\, dy \,.\, dz)$ andere substantielle Punkte mit anderen Werthen der genannten Grössen einrücken. Wenn wir dies durchführen, so kann die Integration durch den unendlichen Raum wie bisher nach den Volumelementen $dx \,.\, dy \,.\, dz$ ausgeführt werden, nur müssen mit jedem einzelnen derselben diejenigen Variationen multiplicirt werden, die den durch die nunmehr in sie eingetretenen Substanztheile bedingten Aenderungen angehören.

Digitized by Google

Wir werden zunächst die in diesem Sinne genommenen Variationen zu bestimmen haben, die den an verschiedenen Arten von substantiellen Raumgebilden haftenden Grössen zukommen.

1. *Grössen, deren Werthe an einem materiellen Punkte haften;* wir rechnen dahin die dielectrische und magnetische Constante der Substanz, ε und μ. Da die mögliche Aenderung dieser Constanten durch Dehnung oder Compression der tragenden Substanz in den Arbeiten von Maxwell und Hertz nicht berücksichtigt sind, und es zunächst nur darauf ankommt, deren Sätze zu reproduciren, so setzen wir:

$$0 = \delta\varepsilon + \frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\cdot\xi + \frac{\partial\varepsilon}{\partial y}\cdot\eta + \frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\cdot\zeta,$$

oder umgeschrieben:

$$\delta\varepsilon = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\cdot\xi - \frac{\partial\varepsilon}{\partial y}\cdot\eta - \frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\cdot\zeta \tag{5}$$

und ebenso

$$\delta\mu = -\frac{\partial\mu}{\partial x}\cdot\xi - \frac{\partial\mu}{\partial y}\cdot\eta - \frac{\partial\mu}{\partial z}\cdot\zeta. \tag{5a}$$

Darin bezeichnet $\delta\varepsilon$ die Aenderung des Werthes, welche im Punkte x, y, z durch die Verschiebung hervorgebracht wird, während jeder einzelne materielle Punkt des Substrats seinen Werth von ε unverändert behält.

2. *Grössen, deren Quantum in einem Volumen constant bleibt.* Wir rechnen dahin das Quantum wahrer Electricität und wahren Magnetismus, deren Dichtigkeiten oben mit σ und τ bezeichnet sind.

Bezeichnen wir wieder mit $\delta\sigma$ die Aenderung der Dichtigkeit in dem Punkte (x, y, z), so ist

$$0 = \delta[\sigma \cdot dx\,.\,dy\,.\,dz]$$

$$= dx\,.\,dy\,.\,dz\left\{\delta\sigma + \frac{\partial\sigma}{\partial x}\cdot\xi + \frac{\partial\sigma}{\partial y}\cdot\eta + \frac{\partial\sigma}{\partial z}\cdot\zeta + \sigma\cdot\frac{\delta(dx\,dy\,dz)}{dx\,dy\,dz}\right\};$$

oder da

$$\frac{\delta(dx\,dy\,dz)}{dx\,.\,dy\,.\,dz} = \frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}\cdot$$

so ergibt sich:

$$\delta\sigma = -\frac{\partial}{\partial x}(\xi\,.\,\sigma) - \frac{\partial}{\partial y}(\eta\,.\,\sigma) - \frac{\partial}{\partial z}(\zeta\,.\,\sigma). \tag{5b}$$

Ebenso

$$\delta\tau = -\frac{\partial}{\partial x}(\xi\,.\,\tau) - \frac{\partial}{\partial y}(\eta\,.\,\tau) - \frac{\partial}{\partial z}(\zeta\,.\,\tau). \tag{5c}$$

3. *Producte eines Vectors mit einem Linienelement seiner Richtung.* Wir verlangen, dass für beliebige Werthe der Dx, Dy, Dz die Variation:

$$\delta\{\mathfrak{U}\,.\,Dx + \mathfrak{V}\,.\,Dy + \mathfrak{W}\,.\,Dz\} = 0. \tag{6}$$

Zu der nach dem Schema (5) gebildeten Aenderung durch Aenderung des Orts, kommen hier noch die Aenderungen der Dx, Dy, Dz, welche sind:

$$\begin{cases} \delta Dx = \frac{\partial\delta x}{\partial x}\,.\,Dx + \frac{\partial\delta x}{\partial y}\,.\,Dy + \frac{\partial\delta x}{\partial z}\,.\,Dz \\ \delta Dy = \frac{\partial\delta y}{\partial x}\,.\,Dx + \frac{\partial\delta y}{\partial y}\,.\,Dy + \frac{\partial\delta y}{\partial z}\,.\,Dz \\ \delta Dz = \frac{\partial\delta z}{\partial x}\,.\,Dx + \frac{\partial\delta z}{\partial y}\,.\,Dy + \frac{\partial\delta z}{\partial z}\,.\,Dz. \end{cases} \tag{6a}$$

Wenn man diese Werthe in Gleichung (6) einsetzt und berücksichtigt, dass die dann entstehende Gleichung für beliebige Verhältnisse der Dx, Dy, Dz gelten soll, erhält man:

$$\begin{aligned} \delta\mathfrak{U} = {} & \mathfrak{U}\,.\,\frac{\partial\delta x}{\partial x} + \mathfrak{V}\,.\,\frac{\partial\delta y}{\partial x} + \mathfrak{W}\,.\,\frac{\partial\delta z}{\partial x} \\ & + \delta x\,.\,\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial x} + \delta y\,.\,\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial y} + \delta z\,.\,\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial z}\,. \end{aligned}$$

oder [1])

$$\begin{cases} -\delta\mathfrak{U} = \frac{\partial}{\partial x}[\mathfrak{U}\,.\,\delta\xi + \mathfrak{V}\,.\,\delta\eta + \mathfrak{W}\,.\,\delta\zeta] + \delta y\left[\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial y} - \frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial x}\right] \\ \qquad\qquad + \delta z\left[\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial z} - \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial x}\right] \\ -\delta\mathfrak{V} = \frac{\partial}{\partial y}[\mathfrak{U}\,.\,\delta\xi + \mathfrak{V}\,.\,\delta\eta + \mathfrak{W}\,.\,\delta\zeta] + \delta z\left[\frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial z} - \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial y}\right] \\ \qquad\qquad + \delta x\left[\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial x} - \frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial y}\right] \\ -\delta\mathfrak{W} - \frac{\partial}{\partial y}[\mathfrak{U}\,.\,\delta\xi + \mathfrak{V}\,.\,\delta\eta + \mathfrak{W}\,.\,\delta\zeta] + \delta x\left[\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial x} - \frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial z}\right] \\ \qquad\qquad + \delta y\left[\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial y} - \frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial z}\right] \end{cases} \tag{6b}$$

1) Dieses Schema ist von mir schon in Borchardt's Journal für r. u. a. Mathematik gegeben 78. p. 307—309.

Digitized by Google

Die Grössen $\delta\mathfrak{U}$, $\delta\mathfrak{V}$, $\delta\mathfrak{W}$ sind hier wiederum die Aenderungen, welche im Punkt x, y, z und seiner Nachbarschaft eintreten müssen in den Werthen der Componenten $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, damit der Werth, dessen Variation in (6) gleich Null gesetzt ist, sich nicht ändere. Wenn die hier berechneten Variationen continuirlich mit constanter Geschwindigkeit im Zeittheilchen δt vor sich gehen, wird also

$$\delta\mathfrak{U} = \frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial t}.\delta t$$

$$\delta\xi = \frac{\partial\xi}{\partial t}.\delta t = \alpha.\delta t$$

$$\delta\eta = \frac{\partial\eta}{\partial t}.\delta t = \beta.\delta t$$

$$\delta\zeta = \frac{\partial\zeta}{\partial t}.\delta t = \gamma.\delta t.$$

Setzt man

$$\left[\frac{d\mathfrak{U}}{dt}\right] = \frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[\mathfrak{U}.\alpha + \mathfrak{V}.\beta + \mathfrak{W}.\gamma] + \beta\left[\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial y} - \frac{\partial\mathfrak{V}}{\partial x}\right] + \gamma\left[\frac{\partial\mathfrak{U}}{\partial z} - \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial x}\right]$$

und analog für die anderen Coordinatrichtungen, so sind

$$\left[\frac{d\mathfrak{U}}{dt}\right] = \left[\frac{d\mathfrak{V}}{dt}\right] = \left[\frac{d\mathfrak{W}}{dt}\right] = 0$$

die Bedingungen für die Forderung der Gleichung (6), dass die nur durch die Lagenänderungen bedingten Variationen der Grösse $[\mathfrak{U}.Dx + \mathfrak{V}.Dy + \mathfrak{W}.Dz]$ gleich Null seien. Sind die Grössen $[d\mathfrak{U}/dt]$, $[d\mathfrak{V}/dt]$, $[d\mathfrak{W}/dt]$ aber nicht gleich Null, so geben ihre Beträge offenbar diejenigen Zunahmen von $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ an, welche unabhängig von der Lagenänderung des Elements Ds in diesem vorgehen, und die in den Gleichungen (4c) vorkommen, welche letzteren man demgemäss schreiben kann:

$$-X = \frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon} - A.\left[\frac{d\mathfrak{U}}{dt}\right]$$

$$-Y = \frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon} - A.\left[\frac{d\mathfrak{V}}{dt}\right]$$

$$-Z = \frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon} - A.\left[\frac{d\mathfrak{W}}{dt}\right]$$

4. *Product aus einem Flächenelement mit einem Vector, der die Richtung von dessen Normale hat.* Bei der Variation der

ξ. η, ζ soll für beliebige Werthe der Dx, Dy, Dz constant bleiben:

$$(7) \qquad 0 = \delta\{\mathfrak{X} . Dy . Dz + \mathfrak{Y} . Dz . Dx + \mathfrak{Z} . Dx . Dy\}.$$

Wieder treten die Variationen wegen Aenderung des Ortes nach dem Schema der Gleichung (5) ein, und dazu kommen die Variationen des

$$\delta[Dy . Dz] = Dy . \delta Dz + Dz . \delta Dy,$$

worin die Werthe der Variationen δDy, δDz wieder aus den Gleichungen (6a) zu nehmen sind, und wiederum die aus (7) entstehende Gleichung für alle Verhältnisse der Dx, Dy, Dz gelten muss:

$$-\delta\mathfrak{X} = \frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial x} . \delta\xi + \frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial y} . \delta\eta + \frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial z} . \delta\zeta + \left(1 + \frac{\partial\delta\eta}{\partial y} + \frac{\partial\delta\zeta}{\partial z}\right) . \mathfrak{X} - \frac{\partial\delta\xi}{\partial y} . \mathfrak{Y} - \frac{\partial\delta\xi}{\partial z} . \mathfrak{Z}$$

oder

$$(7a) \quad \begin{cases} -\delta\mathfrak{X} = \delta\xi\left[\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial\mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial\mathfrak{Z}}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial y}[\mathfrak{X} . \delta\eta - \mathfrak{Y}, \delta\xi] + \frac{\partial}{\partial z}[\mathfrak{X} . \delta\zeta - \mathfrak{Z} . \delta\xi] \\ -\delta\mathfrak{Y} = \delta\eta\left[\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial\mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial\mathfrak{Z}}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial z}[\mathfrak{Y} . \delta\zeta - \mathfrak{Z} . \delta\eta] + \frac{\partial}{\partial x}[\mathfrak{Y} . \delta\xi - \mathfrak{X} . \delta\eta] \\ -\delta\mathfrak{Z} = \delta\zeta\left[\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial\mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial\mathfrak{Z}}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial x}[\mathfrak{Z} . \delta\xi - \mathfrak{X} . \delta\zeta] + \frac{\partial}{\partial y}[\mathfrak{Z} . \delta\eta - \mathfrak{Y} . \delta\zeta]. \end{cases}$$

Betrachtet man wieder die Variationen als in der Zeit continuirlich eintretende Veränderungen, so erhalten wir die Gleichungen (4a) in ihrer ursprünglichen Form, die sie bei Maxwell haben:

$$0 = Au + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{N}}{\mu}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mu}\right) + A . \left[\frac{d\mathfrak{X}}{dt}\right],$$

u. s. w.

worin

Digitized by Google

$$\left[\frac{d\mathfrak{X}}{dt}\right] = \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} + \alpha\sigma + \frac{\partial}{\partial y}[\beta . \mathfrak{X} - \alpha \mathfrak{Y}] + \frac{\partial}{\partial z}[\gamma . \mathfrak{X} - \alpha . \mathfrak{Z}],$$

wie bei H. Hertz.[1])

Dieses $[Dy, Dz, d\mathfrak{X}/dt]$ ist die durch das substantielle Flächenelement $Dy . Dz$ in der Zeiteinheit fliessende Menge Electricität. Die beiden anderen Grössen $[Dz . Dx . d\mathfrak{Y}/dt]$ und $[Dx . Dy . d\mathfrak{Z}/dt]$ haben die analoge Bedeutung für die andern beiden Coordinatenrichtungen.

Ich erlaube mir darauf aufmerksam zu machen, dass es sich auch hier in Maxwell's Theorie, nach der von Hrn. H. Hertz gegebenen, mit der unserigen übereinstimmenden, Fassung bei den electromagnetischen Wirkungen der electrischen Bewegungen immer um relative Bewegungen der Electricität gegen das die electrischen Wirkungen tragende Medium handelt.

Die von Hrn. Rowland beobachteten electromagnetischen Wirkungen einer mit statischer Electricität geladenen Scheibe müssen durch Mitbewegung des Aethers erklärt werden.

5. *Die Variationen der Geschwindigkeitscomponenten* α, β, γ ergeben sich am besten in folgender Weise.

Die Quantität Substanz, welche im Zeittheilchen dt durch ein Flächenelement $Dy . Dz$ fliesst, beträgt, wenn wir die Dichtigkeit der Substanz mit ϱ bezeichnen $(\varrho . \alpha . Dy . Dz . dt)$. Wenn die Verschiebungen ξ, η, ζ eintreten, würde aber nicht genau dieselbe Masse, welche vermöge der anfänglichen Geschwindigkeiten α, β, γ durchgehen sollte, durchgegangen sein, sondern davon würde abgehen, was an Masse zwischen der ersten und zweiten Lage der Fläche $Dy . Dz$ zu Anfang und Ende des Zeitraumes dt liegt, falls die Geschwindigkeit $\partial \xi / \partial t$ positiv ist.

Es ist also zu setzen:

$$\delta[\varrho . \alpha . Dy . Dz] - \varrho . Dy . Dz . \frac{\partial \delta \xi}{\partial t} = 0$$

oder da die Variationen von $\varrho\alpha$, $\varrho\beta$, $\varrho\gamma$ unter das Schema (7a) fallen.

$$(8)\quad \begin{cases} \varrho . \dfrac{\partial \delta \xi}{\partial t} = \delta(\varrho\alpha) + \delta\xi\left[\dfrac{\partial(\varrho\alpha)}{\partial x} + \dfrac{\partial(\varrho\beta)}{\partial y} + \dfrac{\partial(\varrho\gamma)}{\partial z}\right] \\ \qquad + \dfrac{\partial}{\partial y}[\varrho\alpha\delta\eta - \varrho\beta\delta\xi] + \dfrac{\partial}{\partial z}[\varrho\alpha\delta\zeta - \varrho\gamma\delta\xi]. \end{cases}$$

1) Hertz, Wied. Ann. **41.** p. 374. Dort sind die partiellen Differentialquotienten nicht durch das Zeichen ∂ unterschieden.

Digitized by Google

Es ist also zu setzen, da

$$\delta\varrho = -\left(\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\,\delta\xi) + \frac{\partial}{\partial y}(\varrho\,\delta\eta) + \frac{\partial}{\partial z}(\varrho\,\delta\zeta)\right)$$

$$(8a)\quad \begin{cases} \delta\alpha = \dfrac{\partial\,\delta\xi}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial y}[\beta\,\delta\xi - \alpha\,\delta\eta] + \dfrac{\partial}{\partial z}[\gamma\,\delta\xi - \alpha\,\delta\zeta] \\ \qquad - \delta\xi\left[\dfrac{\partial\alpha}{\partial x} + \dfrac{\partial\beta}{\partial y} + \dfrac{\partial\gamma}{\partial z}\right] + \alpha\left[\dfrac{\partial\,\delta\xi}{\partial x} + \dfrac{\partial\,\delta\eta}{\partial y} + \dfrac{\partial\,\delta\zeta}{\partial z}\right]. \end{cases}$$

Wenn wir setzen

$$(8b)\quad \begin{cases} \delta\alpha_0 = -\delta\xi\left[\dfrac{\partial\alpha}{\partial x} + \dfrac{\partial\beta}{\partial y} + \dfrac{\partial\gamma}{\partial z}\right] - \dfrac{\partial}{\partial y}[\alpha\,\delta\eta - \beta\,\delta\xi] \\ \qquad - \dfrac{\partial}{\partial z}[\alpha\,\delta\zeta - \gamma\,\delta\xi], \end{cases}$$

so ist das vollständige

$$(8c)\qquad \delta\alpha = \delta\alpha_0 + \frac{\partial\,\delta\xi}{\partial t} + \alpha\left[\frac{\partial\,\delta\xi}{\partial x} + \frac{\partial\,\delta}{\partial y} + \frac{\partial\,\delta\zeta}{\partial z}\right].$$

Das $\delta\alpha_0$ hat vollkommen die Form der Variation, wie die der electrischen und magnetischen Momente. Diese Bemerkung macht es möglich, die sehr verwickelte Berechnung der Variationen erheblich übersichtlicher und leichter zu machen.[1])

6. *Differentialquotienten nach der Zeit.* Da die Zeit keiner Variation unterworfen wird, so ist für sie einfach zu setzen:

$$\delta\left[\frac{\partial\mathfrak{x}}{dt}\right] = \frac{\partial}{\partial t}[\delta\mathfrak{x}].$$

Es sind also dabei auch die ξ, η, ζ nach der Zeit zu differentiiren, da während des Zeittheilchens dt, für welches der Differentialquotient genommen wird, die Verschiebungen sich ebenfalls ändern.

Die Ponderomotorischen Kräfte. Wir bezeichnen, wie oben, ihre Componenten mit Ξ, Υ, Z. Ihre Arbeit geschieht auf Kosten von dem inneren Arbeitsvorrath des Systems, wenn Bewegungen in Richtung der Kräfte vor sich gehen. Wir erstrecken also die Variation nach den Coordinaten auf die Grösse

$$0 = \delta\{\Phi + \iiint[\Xi\,.\,\xi + \Upsilon\,.\,\eta + Z\,.\,\zeta]\,dx\,.\,dy\,.\,dz\}$$

---

1) Ich bemerke noch, dass es mittels der hier entwickelten Formen der Variationen gelingt Euler's Gleichungen der Aërodynamik aus Hamilton's Minimalsatz zu entwickeln, was, soviel ich weiss, noch nicht gelungen war, und als ein passendes Beispiel zur Erprobung der hier eingeschlagenen Methoden dienen mag.

Digitized by Google

wobei die genannten Kraftcomponenten als unabhängig von den Coordinaten und deshalb unvariabel anzusehen sind.

Wir variiren zunächt den oben mit Φ_e bezeichneten Theil von Φ.

$$\delta\iiint \tfrac{1}{2}\left[\frac{\mathfrak{X}^2+\mathfrak{Y}^2+\mathfrak{Z}^2}{\varepsilon}\right].dx.dy.dz=\iiint\Big\{\tfrac{1}{2}\,\delta\left(\tfrac{1}{\varepsilon}\right).(\mathfrak{X}^2+\mathfrak{Y}^2+\mathfrak{Z}^2)$$
$$+\frac{1}{\varepsilon}[\mathfrak{X}.\delta\mathfrak{X}+\mathfrak{Y}.\delta\mathfrak{Y}+\mathfrak{Z}.\delta\mathfrak{Z}]\Big\}.dx.dy.dz.$$

Wenn wir uns zunächst auf Variation nach ξ beschränken, haben wir nach Gleichungen (5b) und (7a):

$$-\Xi_e=-\tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)[\mathfrak{X}^2+\mathfrak{Y}^2+\mathfrak{Z}^2]-\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon}\left[\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial x}+\frac{\partial\mathfrak{Y}}{\partial y}+\frac{\partial\mathfrak{Z}}{\partial z}\right]$$
$$-\mathfrak{Y}\cdot\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon}\right)-\mathfrak{Z}\cdot\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{X}}{\varepsilon}\right)+\mathfrak{Y}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mathfrak{Y}}{\varepsilon}\right)+\mathfrak{Z}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mathfrak{Z}}{\varepsilon}\right)$$

oder

$$\Xi_e=+\tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{+\mathfrak{X}^2-\mathfrak{Y}^2-\mathfrak{Z}^2}{\varepsilon}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\mathfrak{X}.\mathfrak{Y}}{\varepsilon}\right]+\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\mathfrak{X}.\mathfrak{Z}}{\varepsilon}\right].$$

Ξ_e bezeichnet hier den von dem Theile Φ_e des Φ herrührenden Theil der von der bewegten Masse ausgeübten Ξ-Kraft.

Diese Form ist seit Maxwell's Untersuchungen bekannt; ebenso die entsprechenden Werthe für die anderen Coordinaten und für die magnetischen Kräfte.

Wir können nun also gleich zu dem mit Φ_q bezeichneten Theile des Φ wenden, den wir schreiben können

$$\delta\iiint dx\,.\,dy\,.\,dz\int dt\Big\{U\left[\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial t}+\alpha\,.\,\sigma\right]+V.\left(\frac{\partial\mathfrak{Y}}{\partial t}+\beta\,.\,\sigma\right)$$
$$+W.\left(\frac{\partial\mathfrak{Z}}{\partial t}+\gamma.\sigma\right)-\alpha[\mathfrak{Z}.(\mathfrak{M}+m)-\mathfrak{Y}(\mathfrak{N}+n)]-\beta[\mathfrak{X}(\mathfrak{N}+n)$$
$$-\mathfrak{Z}(\mathfrak{L}+l)]-\gamma[\mathfrak{X}(\mathfrak{L}+l)-\mathfrak{X}(\mathfrak{M}+m)]\Big\}=\delta\,\Phi_q.$$

Wenn man nun die einzelnen Factoren dieser Glieder variirt, indem man die angegebenen Werthe der Variationen aus den Gleichungen (5) bis (5f) einsetzt, und dabei die in (6c) vorgeschriebene Trennung des $\delta\alpha$ ausführt, so findet man, dass sich zunächst die Variation des Integrals, welches über

$$\left[U.\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial t}+V.\frac{\partial\mathfrak{Y}}{\partial t}+W.\frac{\partial\mathfrak{Z}}{\partial t}\right]$$

genommen ist, weghebt gegen die übrigen Glieder des Integrals, wenn man in diesen nichts ändert, als α, β, γ und von

Digitized by Google

deren Variation nur den mit $\partial\,\delta\xi/\partial t$, $\partial\,\delta\eta/\partial t$ und $\partial\,\delta\zeta/\partial t$ bezeichneten Theil einsetzt.

Von den Variationen $\delta\alpha$, $\delta\beta$ und $\delta\gamma$ sind dann zunächst die oben mit $\delta\alpha_0$, $\delta\beta_0$ und $\delta\gamma_0$ bezeichneten Glieder zu berücksichtigen, die, wie schon oben bemerkt, vollkommen gleiche Form haben mit $\delta\mathfrak{X}$, $\delta\mathfrak{Y}$, $\delta\mathfrak{Z}$ und $\delta(\mathfrak{L}+l)$, $\delta(\mathfrak{M}+m)$, $\delta(\mathfrak{N}+n)$. Dadurch wird es leicht die Variationen der Determinante

$$\text{Det.}\begin{vmatrix} \alpha_0 , & \beta_0 , & \gamma_0 \\ \mathfrak{X} , & \mathfrak{Y} , & \mathfrak{Z} \\ (\mathfrak{L}+l), & (\mathfrak{M}+m), & (\mathfrak{N}+n) \end{vmatrix}$$

auszuführen. Man erhält für die Variation nach ξ den Werth

$$\delta\,|\,\text{Det}\,| = \delta\xi\,.\,\frac{\partial}{\partial x}\;\text{Det}\,|\,;$$

und auch dieser hebt sich fort, wenn man die letzten Glieder der Variation $\delta\alpha$ in (8c) u. s. w. berücksichtigt, welche das Product ergeben:

$$|\,\text{Det}\,|\,.\left(\frac{\partial\,\delta\xi}{\partial x}+\frac{\partial\,\delta\eta}{\partial y}+\frac{\partial\,\delta\zeta}{\partial z}\right),$$

woraus bei partieller Integration für die Variation nach ξ der Werth folgt

$$-\frac{\partial}{\partial x}\,|\,\text{Det}\,|\,.$$

Ganz ebenso heben sich schliesslich die Glieder des über

$$[U\alpha\sigma + V\,.\,\beta\sigma + W\gamma\,.\,\sigma]$$

genommenen Integrals fort, wenn man die U, V, W, σ nach den oben gegebenen Regeln variirt und für die α, β, γ nur die allein noch übrig bleibenden Variationen von

$$\left(\delta\alpha-\frac{\partial\,\delta\xi}{\partial t}\right),\ \left(\delta\beta-\frac{\partial\,\delta\eta}{\partial t}\right),\ \left(\delta\gamma-\frac{\partial\,\delta\zeta}{\partial t}\right)$$

berücksichtigt.

Es geht also schliesslich aus dieser Untersuchung hervor, dass die ponderomotorischen Kräfte sich in der That aus unserem Minimalprincip vollkommen übereinstimmend mit Maxwell's Theorie ergeben.

Digitized by Google

Die Energie E des Systems ist, wie Maxwell und H. Hertz gezeigt haben:

$$E = \Phi_e + \Phi_m \tag{9}$$

Dagegen wird der Werth von Φ_q, wenn die Bedingungen des Minimum 4ª erfüllt, und $u = v = w = 0$ sind,

$$\Phi_q = -2\,\Phi_m, \tag{9a}$$

so dass das kinematische Potential ist:

$$\Phi = \Phi_e + \Phi_m + \Phi_q = \Phi_e - \Phi_m.$$

Die beiden Theile der Energie spielen hier also dieselbe Rolle gegeneinander, wie die potentielle und actuelle Energie in den Problemen für wägbare Massen.

Die *electrische Energie* erscheint dabei als *potentielle Energie* ruhender Massen, soweit keine Aenderungen der Momente oder electrische Ströme mitspielen, die *magnetische Energie* als *lebendige Kraft*. Trotz der vollkommenen Analogie in den Maxwell'schen Gleichungen habe ich noch keine Form des Princips der kleinsten Action für die umgekehrte Voraussetzung finden können, ohne dabei den Nachweis für die zeitliche Constanz der electrischen Massen in isolirten Leitern, und die Existenz von äusseren electrisirenden Kräften X, Y, Z aufzugeben.

In der von mir gegebenen Form wären die Componenten des Vectorpotentials dem physikalischen Sinne nach als *Bewegungsmomente* zu bezeichnen, da der Werth

$$2\,\mathfrak{L} = \Phi_q = A\left[U \cdot \frac{d\mathfrak{X}}{dt} + V \cdot \frac{d\mathfrak{Y}}{dt} + W \cdot \frac{d\mathfrak{Z}}{dt}\right] \tag{9b}$$

geschrieben werden kann.

Ein zweiter Werth des $\mathfrak{L}$ ist nach den Gleichungen (3b) und (2)

$$\mathfrak{L} = \Phi_m = \int\int\int \frac{dx \cdot dy \cdot dz}{2\mu} \{\mathfrak{L}^2 + \mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2\} \tag{10}$$

Bezeichnen wir die gesammte electrische Stromdichtigkeit zerlegt nach den drei Coordinatrichtungen, mit

$$\begin{cases} \mathfrak{u} = u + \left[\frac{d\mathfrak{X}}{dt}\right], \\ \mathfrak{v} = v + \left[\frac{d\mathfrak{Y}}{dt}\right], \\ \mathfrak{w} = w + \left[\frac{d\mathfrak{Z}}{dt}\right], \end{cases} \tag{10a}$$

Digitized by Google

so ergaben die Gleichungen 4a:

$$(10b)\qquad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\mathfrak{N}}{\mu}\right] - \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\mathfrak{M}}{\mu}\right] = A \,.\, \mathfrak{u} \\ \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\mathfrak{L}}{\mu}\right] - \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mathfrak{N}}{\mu}\right] = A \,.\, \mathfrak{v} \\ \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mathfrak{M}}{\mu}\right] - \frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\mathfrak{L}}{\mu}\right] = A \,.\, \mathfrak{w} \end{cases}$$

In Theilen des Raumes, wo μ constant ist, und kein permanenter Magnetismus vorkommt, also

$$l = m = n = o$$

ergibt sich durch Einführung der Werthe aus (2) und (2e)

$$-\triangle \mathfrak{U} + \triangle \frac{\partial \psi}{\partial x} = A \,.\, \mu \,.\, \mathfrak{u}$$

$$-\triangle \mathfrak{V} + \triangle \frac{\partial \psi}{\partial y} = A \,.\, \mu \,.\, \mathfrak{v}$$

$$-\triangle \mathfrak{W} + \triangle \frac{\partial \psi}{\partial z} = A \,.\, \mu \,.\, \mathfrak{w}$$

Also sind die Grössen

$$\left(\mathfrak{U} - \frac{\partial \psi}{\partial x}\right),\ \left(\mathfrak{V} - \frac{\partial \psi}{\partial y}\right),\ \left(\mathfrak{W} - \frac{\partial \psi}{\partial z}\right)$$

Potentialfunctionen von den Dichtigkeiten $[-A \,.\, \mu \,.\, \mathfrak{u}/4\pi]$, $[-A \,.\, \mu \,.\, \mathfrak{v}/4\pi]$, $[-A \,.\, \mu \,.\, \mathfrak{w}/4\pi]$ beziehlich, nebst solchen von etwa dazu kommenden äusseren Massen. Es sind die $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ also die sogenannten Vectorpotentiale der Componenten der Stromdichtigkeit.

Wenn in umfassenderen Räumen das μ nicht constant und der permanente Magnetismus nicht gleich Null ist, wird die Bildung dieser Functionen verwickelter, wie es durch die obigen Differentialgleichungen angezeigt ist.

Betrachten wir also weiter die Grössen $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ als Geschwindigkeiten, und die $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ als Potentiale von Geschwindigkeiten, so würde die Form des Werthes der lebendigen Kraft nur anzeigen, dass dieselbe nicht nur von den Einzelgeschwindigkeiten in den einzelnen Volumelementen abhängt, sondern dadurch vergrössert wird, dass in den benachbarten Volumelementen gleichgerichtete Geschwindigkeiten liegen.

Formen wie die der Gleichung 9b kommen für die lebendige Kraft in der Hydrodynamik vor. Dort müssen aber die

Digitized by Google

$d\mathfrak{X}/dt$, $d\mathfrak{Y}/dt$, $d\mathfrak{Z}/dt$, beziehlich die Rotationsgeschwindigkeiten der Flüssigkeit bedeuten und die $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ deren Vectorpotentiale sein unter Hinzufügung eines passenden constanten Factors.[1])

Diese Analogie lässt sich aber nicht weiter ausspinnen, denn wenn die $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ Rotationsgeschwindigkeiten wären, so müssten die $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ Rotationen sein, und das würde nicht zu vereinigen sein mit der Existenz electrischer Kraftlinien, die in einem electrisirten Punkt zusammenlaufen.

Sonst ist die Analogie mit der in den Gleichungen A_5 bis A_7 gegebenen Form ziemlich durchgehend. Auch dort kommen zwei Formen der lebendigen Kraft vor:

$$\mathfrak{L}_1 = \tfrac{1}{2} \Sigma_a \Sigma_b [A_{ab} \cdot q_a \cdot q_b]$$

die andere:

$$\mathfrak{L}_2 = \tfrac{1}{2} \Sigma_a \cdot \Sigma_b \left[A_{a,b} q_b \cdot \frac{dp_a}{dt} \right]$$

oder:

$$= \tfrac{1}{2} \Sigma_a \left[s_a \frac{dp_a}{dt} \right]$$

wenn wir das Bewegungsmoment

$$s_a = \frac{\partial \mathfrak{L}}{dq_a}$$

setzen, und das kinetische Potential hat die Form

$$H = \Phi + \mathfrak{L}_1 - 2\mathfrak{L}_2;$$

dadurch, dass diese zwei verschiedenen Werthe des $\mathfrak{L}$ vorkommen, wird in beiden Fällen die Beziehung zwischen dem q_a, beziehlich s_a und dem p_a gewonnen.

Die äusseren Kräfte P_a ponderabler Systeme beziehen sich auf Bewegung von Massenpunkten, d. h. auf Aenderung ihrer Coordinaten p_a; wir haben oben schon bemerkt, dass das Product $P_a \cdot dp_a$ die Arbeit misst, welche bei der Aenderung dp_a das System nach aussen abgibt. Bei cyklischen Bewegungen dagegen, wo Coordinaten p_e der strömenden Massen nicht in das kinetische Potential eintreten, wird

1) S. meine Arbeit über Wirbelbewegung aus Journal f. r. u. a. Math. **55.** p. 25—55. 1858. Gleichung 6a, welche auf den unendlichen Raum erweitert werden kann.

Digitized by Google

$$P_e = \frac{d s_e}{d t}$$

und daher

$$P_e \cdot q_e \cdot d t = q_e \cdot d s_e = d Q_e,$$

wo $d Q_e$ die durch die Aenderung bedingte Abgabe von Arbeit ist. Diese kann also auch in der letzteren Form dargestellt werden, wie eine Kraft q_e, die auf die Aenderung des s_e hinwirkt. Dies ist analog dem Umstande, dass in unseren electrodynamischen Gleichungen die galvanischen Stromcomponenten als Kräfte vorkommen, die die Vectorpotentiale $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ zu ändern streben. Diese letzteren entsprechen in der That cyklischen magnetischen Bewegungen.

Die galvanischen Ströme in Leitern treten in der hier gegebenen Darstellung zunächst auf als Processe, welche rings um sich herum circulare magnetische Kräfte bedingen, wie die $d\mathfrak{X}/dt$; erst in zweiter Linie kommt daneben in Betracht, dass sie nach Ohm's Gesetz die electrischen Momente zerstören oder nicht anwachsen lassen. Man wird dadurch den Widerspruch los, dass das Anwachsen von $\mathfrak{X}$, was doch im constanten Strome nicht mehr stattfindet, Ursache der magnetischen Wirkungen in der Umgebung sein soll.

Abweichend von den bekannten Formen des Problems erscheint es hier, dass Grössen $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, welche wir schliesslich als Bewegungsmomente charakterisiren, vorher als unabhängige Variable bei der Variation behandelt worden sind. Ich verweise in dieser Beziehung auf die von mir in Journal f. Math. Bd. 100. p. 151 behandelte Form, wo die Geschwindigkeiten q_a ebenfalls als unabhängige Variable behandelt, und die Bedeutung dieser Grössen durch die Variation selbst erst gefunden ist. Ich behalte mir vor, in einer späteren Mittheilung solche Fälle weiter zu besprechen, wo Grössen vorkommen, von denen man nicht weiss, ob sie Zustände oder Aenderungsgeschwindigkeiten von solchen sind.

Digitized by Google

II. *Ueber die Potentialdifferenzen von Ketten mit trockenen festen Electrolyten;* *von W. Neybaur.*

Einleitung.

1. Die modernen Ansichten über die Ursachen der Potentialdifferenzen an den Polen galvanischer Ketten stützen sich, soweit sie auch in Bezug auf ihre Prämissen sich unterscheiden, auf die Thatsache, dass die electromotorische Kraft an den Polen einer Kette gleich ist der algebraischen Summe der einzelnen Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der heterogenen Leitertheile.

Die Bestimmung der electromotorischen Kräfte behufs Prüfung der einen oder andern der auf dieser Grundlage aufgebauten Theorien sind bisher nur an Ketten mit gelösten Electrolyten vorgenommen worden, in denen bekanntlich die primären Ursachen der Strombildung meist Erscheinungen secundärer Art im Gefolge haben, die einerseits Anlass zu neuen Potentialdifferenzen geben können, andrerseits die ursprünglichen Stromquellen zu zerstören vermögen.

Hauptsächlich ist es das Lösungsmittel, welches secundäre Erscheinungen verursacht, ja man ist in neuester Zeit dazu gekommen, dem Wasser wieder eine directe Theilnahme an der Electricitätsleitung zuzuschreiben. Findet die von Hrn. W. Gill[1]) nachgewiesene Abhängigkeit der Wärmeentwickelungen von den Concentrationen ihre Bestätigung, so sind die Schlüsse, welche man aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial gezogen hat, grösstentheils hinfällig. Weiterhin ist von Hrn. E. Warburg[2]) vor kurzem der bedeutende Einfluss der in der Lösung enthaltenen Luft (auch des Sauerstoffs) nachgewiesen worden.

2. Bekanntlich leiten viele feste Salze electrolytisch. Nach dem Vorgange Faraday's, der schon im Jahre 1839 die

1) W. Gill, Wied. Ann. **40.** p. 115. 1890.
2) E. Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 322. 1889.

Digitized by Google

electrolytische Leitung von Chlorblei nachwies, ist der Gegenstand vielfach behandelt worden. Beschränken wir uns hier auf die Betrachtung vollständig wasserfreier Salze, so hat sich für diese folgendes ergeben: 1. dass sie meist erst von einer gewissen Temperatur an messbare Leitfähigkeiten zeigen; 2. dass diese eine Function der Temperatur sind, und 3. dass der Schmelzpunkt nur in einzelnen Fällen ein ausgezeichneter Punkt ist. Auf die Schwierigkeiten der genauen Werthermittelung der Leitfähigkeit ist vor kurzem hingewiesen worden.[1])

Legt man an zwei Stellen der Oberfläche solcher festen Electrolyte Stücke verschiedener Metalle an, so zeigen diese analoge Ladungserscheinungen wie bei der Berührung mit gelösten Electrolyten.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Wiedemann habe ich feste trockene Salzstücke mit Metallen zu galvanischen Ketten combinirt und die electromotorische Kraft derselben gemessen. Hierbei treten in den meisten Fällen keine secundären Erscheinungen auf, sodass eine theoretische Discussion der Ketten von besonderem Interesse ist. Bei der Untersuchung kamen hauptsächlich folgende Punkte in Betracht:

1. Welchen Einfluss übt die Temperatur auf die electromotorische Kraft der Kette aus? 2. Wird die electromotorische Kraft durch die moleculare Structur des Electrolyten beeinflusst? 3. Wie verhalten sich die beobachteten Potentialdifferenzen zu den nach Thomson berechneten? 4. Sind die wahren electromotorischen Kräfte inconstanter Ketten denjenigen der constanten Ketten gleich, welche aus ersteren durch Ausbildung der Uebergangsglieder entstehen?

3. Von den leitenden Salzen habe ich die Halogenverbindungen des Bleis, Silbers und Quecksilbers angewandt. Die angeführten Verbindungen sind nicht hygroskopisch und können beim Durchgang des Stroms mit den als Electroden verwendeten Metallen: Platin, Quecksilber, Kupfer, Silber, Blei, Zink Verbindungen liefern, die unzweideutig bestimmt sind.

Die verwendeten Salze waren in Pulverform von Merk in Darmstadt bezogen. Sie wurden in einem Stahlcylinder zu ca. 3 mm hohen Stücken gepresst. — Da es hier nicht

1) Siehe J. Rosenthal, Wied. Ann. **43.** p. 700. 1891.

Digitized by Google

auf die Festigkeit der Salzstücke ankam, und ein zu grosser Druck leicht innere Veränderungen des Salzes bewirken konnte (so lief z. B. beim Pressen des Hg_2J_2 Quecksilber metallisch aus), begnügte ich mich mit der Anwendung eines geringeren Druckes. Die Salzstücke waren daher weich, sodass sie auf Schmirgelpapier leicht zerrieben werden konnten, ohne das letztere anzugreifen.

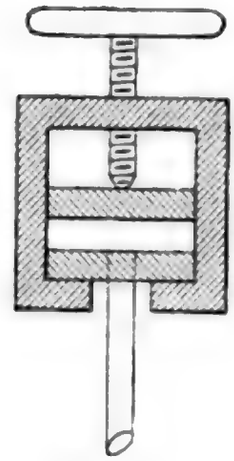


Fig. 1.

Um ein und dasselbe Salzstück mehrfach verwenden zu können, schliff ich die Berührungsflächen nach jedem Versuch ab und entfernte so die etwa entstandenen Uebergangsschichten. Die als Electroden verwendeten Metalle waren in Drahtform von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt bezogen. Die Salzstücke wurden mit den spiralförmig aufgewundenen Drähten zwischen zwei Hartgummischeiben in einer kleinen Schraubenpresse von der Form (Fig. 1) gepresst. Die Electroden drückten sich beim Anziehen der Schraube fest in das Salz ein und gaben einen Contact, der sich gut bewährt hat. Während der Messungen bei verschiedenen Temperaturen hing die kleine Presse mit dem Trockenelement in einem Luftbad.

Methode.

Werden die Electricitätsmengen, welche bei der Berührung des Elektrolyten mit zwei verschiedenen Metallen sich auf der Oberfläche des letzteren ansammeln, durch eine momentane Verbindung mit der Erde abgeleitet, so werden sie nicht sofort wieder ersetzt, vielmehr dauert es eine gewisse Zeit, bis die Kette die frühere Potentialdifferenz wieder annimmt. Diese Zeit hängt u. a. ab von dem Widerstand des Elementes.

Man verwendet daher zweckmässig nicht zu dicke Salzstücke und sorgt hauptsächlich für einen guten Contact zwischen Salz und Electroden. Weiterhin muss die Ladung des Messinstrumentes in relativ kurzer Zeit vor sich gehen, da man sonst keine Controlle hat, ob die Electricitätsmengen, welche stets durch Abfliessen nach der Erde verloren gehen, vollständig von dem Element nachgeliefert werden.

Aus diesem Grunde habe ich das Hankel'sche Electro-

Digitized by Google

meter[1]) verwendet, welches sich durch seine kleine Capacität auszeichnet. Das Goldblatt war durch ein Aluminiumblatt ersetzt.

Die Proportionalität des Ausschlages des Aluminiumblattes mit der electromotorischen Kraft, muss im allgemeinen einer jedesmaligen Prüfung unterzogen werden, sie gilt bei kleinem Plattenabstand nur für sehr kleine Ausschläge. Um diese Controlmessungen zu vermeiden, habe ich einen verhältnissmässig grossen Plattenabstand gewählt, musste nun aber die Platten, um einen genügend grossen Ausschlag zu erhalten, auf ein sehr hohes Potential laden. Zur Ladung diente eine Säule von 100 Latimer-Clark-Elementen in der von Hrn. F. Braun[2]) angegebenen Form und von 144 Cu-Wasser-Zn Elementen, die in der Weise geschaltet waren, dass zunächst die constante Clark-Batterie benutzt wurde und dann vor jeden Pol derselben ca. 70 Wasserelemente vorgeschaltet waren. Durch Ein- oder Ausschalten einiger Wasserelemente konnte die electromotorische Kraft regulirt werden. Als Vergleichsinstrumente dienten für kleine Potentialdifferenzen die von mir früher beschriebenen Concentrationselemente[3]), für grössere ein Latimer-Clark-Normalelement.[4]) Letzteres ergab in der

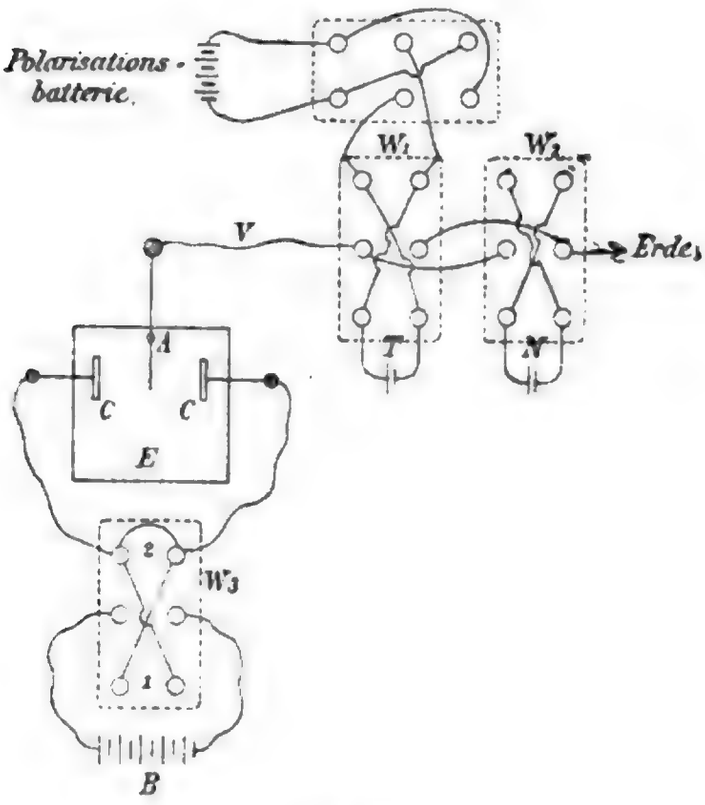


Fig. 2.

1) Blochmann, Wied. Ann. 37. p. 564. 1889.
2) F. Braun, Wied. Ann. 31. p. 870. 1887.
3) W. Negbaur, Wied. Ann. 44. p. 767. 1891.
4) W. Negbaur, Wied. Ann. 44. p. 765. 1891.

Digitized by Google

günstigsten Aufstellung 45 Scalentheile doppelten Ausschlag. Somit war eine genügende Empfindlichkeit vorhanden.

Die Anordnung der Apparate ergibt Fig. 2. E ist das Electrometer. Der Condensator (C, C) wird durch die Batterie B geladen. Von dem Aluminiumblatt (A) führt ein kurzer dünner Verbindungsdraht (V) nach den Commutatoren W_1 und W_2. Der erste (W_1) ist für das Trockenelement (T) bestimmt, der zweite (W_2) für das Normalvergleichselement (N). Durch Ueberbrückung eines Commutators wird das Aluminiumblatt mit der Erde verbunden.

Messung: Bei der Stellung 1 des Commutators W_3 ergibt das Normalelement den Ausschlag a_1, beim Commutiren von W_2 den Ausschlag a_2. Ebenso in der Stellung 2 des Commutators W_3 die Ausschläge a_3 und a_4. In derselben Weise erhält man für das Trockenelement die Ausschläge b_1, b_2, b_3, b_4.

Es ist alsdann das Verhältniss der zu bestimmenden electromotorischen Kraft zu derjenigen des Latimer-Clark:

$$x = \frac{(a_2 - a_1) + (a_4 - a_3)}{2} : \frac{(b_2 - b_1) + (b_4 - b_3)}{2}.$$

Die electromotorischen Kräfte sind in der ganzen Arbeit in Volt angegeben.

Prüfung der Methode.

1. Ladungsdauer des Electrometers.

Zur Messung der Ladungsdauer eignen sich nur constante Ketten.

Für diese gab das Aluminiumblatt stets sofort einen constanten Ausschlag, der auch bei häufigem Commutiren constant blieb.

Als Beispiel führe ich die Beobachtungen an der umkehrbaren Kette: $Ag \mid AgCl \mid PbCl_2 \mid Pb$ mit der elektromotorischen Kraft $= 0{,}520$ Volt an.

Nach je 15 Sekunden wurde commutirt:

Ausschläge des Aluminium-Blattes:

1. Minute	45,8	60,0	45,8	60,1
2. „	45,6	60,0	45,5	60,0
3. „	45,5	59,8	45,6	59,7
4. „	45,6	59,9	45,8	60,0
5. „	45,8	60,1	45,6	60,0
6. „	45,5	60,0	45,5	59,8

Digitized by Google

7. Minute	45,8	60,2	45,9	60,2
10. „	45,9	60,2	45,8	60,2
20. „	45,2	59,0	45,2	59,2
nach 1 Stunde	45,0	59,0	45,1	59,0

Aber auch bei einer grossen Zahl nicht umkehrbarer Combinationen blieben die Ausschläge constant, woraus sich schliessen lässt, dass diese Ketten bei der geringen Stromstärke ohne merkliche Polarisation leiten.

Beispiel:

$Pt \mid Pb J_2$ (amorph.) $\mid Ag$. E. M. K. = 0,400 Volt.

1. Minute	54,5	45,0	54,3	45,1
2. „	54,6	45,2	54,5	45,0
10. „	54,6	45,1	54,6	45,0
nach 1 Stunde	54,4	45,0	54,6	45,0

Bei einigen wenigen Ketten dauerte die Ladung sehr lange. Der Ausschlag wurde erst nach längerer Zeit constant; beim Commutiren bewegte sich das Aluminiumblatt nicht ruckweise, sondern sehr langsam.

2. Genauigkeit der Methode.

Weiter habe ich die electromotorischen Kräfte verglichen bei Anwendung verschiedener Stücke desselben Salzes oder derselben Metallelectroden.

Es ergaben sich bei der Messung der Kette $Pt \mid Pb Cl_2 \mid Pb$ mit drei verschiedenen (auch verschieden dicken) Salzstücken die electromotorischen Kräfte: 0,608 0,576 0,582 Volt. Bei Verwendung anderer Electroden aus demselben Metall: 0,562 0,611 0,582 Volt. Die Kette $Pb \mid Pb Cl_2 \mid Ag Cl \mid Ag$ ergab die electromotorische Kraft = 0,520, dieselbe Combination mit anderen Elektroden und Salzstücken die electromotorische Kraft = 0,511 Volt.

Durch besonders grosse Unabhängigkeit von der Art ihrer Zusammenstellung zeichneten sich folgende Ketten aus:

$Pb \mid Pb Cl_2 \mid Ag Cl \mid Ag$ . .	E. M. K. = 0,520 Volt
$Pt \mid Pb J_2$ (amorph) $\mid Ag$ . .	E. M. K. = 0,400 „
$Ag \mid Ag Br \mid Pb$	E. M. K. = 0,022 „

Allgemein ergibt sich, dass sich die electromotorischen Kräfte umkehrbarer Ketten nach dieser Methode im Mittel auf 2 Proc. genau, diejenigen der nicht umkehrbaren auf 5 Proc. genau messen lassen.

Digitized by Google

Einfluss der Temperatur.

Die Beobachtung der electromotorischen Kraft in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gibt direkt Aufschluss über die Grössenverhältnisse von chemischer und electrischer Energie (v. Helmholtz); so wünschenswerth es demnach auch ist, derartige Messungen an den vorliegenden Ketten vorzunehmen, so scheitern sie doch an den kleinen auf den Electroden angesammelten Electricitätsmengen, die besonders im Luftbad so bedeutenden Schwankungen ausgesetzt sind (die electromotorischen Kräfte ändern sich oft sprungweise), dass die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Temperatur, falls sie von der Grössenordnung wie bei Lösungen ist, nicht bemerkt werden kann. Es wurden einige sicherlich von der Temperatur abhängige Ketten (die sich stark polarisiren) im Luftbad erhitzt.

Pt | $PbCl_2$ (kryst.) | Cu . . . E. M. K. = 0,300.

Temp.	24°	82°	180°	272°	325°	ca. 400°	ca. 550°
E. M. K	0,289	0,285	0,282	0,304	0,280	0,295	0,304
Temp.	370°	270°	254°	161°	101°	40°	26°
E. M. K.	0,300	0,295	0,301	0,299	0,280	0,275	0,281

Pt | $PbBr_2$ (kryst.) | Ag . . . E. M. K. = 0,402.

Temp.	15°	25°	72°	150°	262°	301°
E. M. K.	0,411	0,410	0,412	0,402	0,399	0,399
Temp.	ca. 400°	ca. 550°	250°	138°	100°	20°
E. M. K.	0,411	0,416	0,400	0,392	0,400	0,398

Eine Gesetzmässigkeit im Verlauf der electromotorischen Kraft lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten. *Die electromotorische Kraft ändert sich im ganzen jedoch mit der Temperatur nur sehr wenig.*

Einfluss der Structur.

Die electrische Leitung der Krystalle unterscheidet sich wesentlich von derjenigen anderer Modificationen. Am deutlichsten tritt dieser Unterschied durch die sprungweisen Aende-

Digitized by Google

rungen der Leitfähigkeit hervor, welche an einigen Salzen bei molekularen Umlagerungen nachgewiesen worden sind. Es ist somit nicht ausgeschlossen, dass die Structur des Electolyten auch die electromotorische Kraft einer Kette beeinflusst. Zur Prüfung dieser Frage kann man in verschiedener Weise vorgehen:

1. Krystallinische und amorphe Modificationen. Man kann die Bleiverbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in krystallinischer und amorpher Form vorkommen, direct mit denselben Metallen in Ketten messen.

Die Resultate sind nachstehend verzeichnet:

Pt | $PbBr_2$ krystall	Ag:	E. M. K.	= 0,402
Pt | $PbBr_2$ amorph	Ag:	„	= 0,400
Pt | PbJ_2 krystall	Ag:	„	= 0,392
Pt | PbJ_2 amorph	Ag:	„	= 0,409
Pt | $PbCl_2$ krystall	Ag:	„	= 0,381
Pt | $PbCl_2$ amorph	Ag:	„	= 0,401

Es ist durch diese Versuche ein Einfluss nicht sicher zu constatiren. Zu bemerken ist, dass die amorphen Modificationen weit constantere Resultate ergeben.

2. Farbenwechsel des Chlorbleis. Derselbe tritt bei ca. 200° ein und ist durch eine Structuränderung hervorgerufen. Es ergibt sich aber aus den auf Seite 9 mitgetheilten Zahlen, dass die electromotorische Kraft nicht merklich beeinflusst ist.

3. Umwandlung des HgJ_2 bei 150°:

Pt | HgJ_2 | Ag . . . E. M. K. = 0,411.

Temp.	52°	78°	100°	130°	140°	170°	200°
E. M. K.	0,415	0,410	0,398	0,400	0,400	0,391	0,418

4. Jodsilber geht bei 145° aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand über.

Pt | $HgBr_2$ | AgJ | Ag . . . E. M. K. = 0,129.

Temp.	54°	108°	132°	148°	173°	200°
E. M. K.	0,124	0,123	0,141	0,146	0,130	0,140

Die Differenzen der electromotorischen Kraft liegen innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Methode.

Digitized by Google

5. Kaltes geschmolzenes Salz.

Die Combinationen Ag | Ag Cl (fest) | Ag Cl (geschmolzen) | Ag und Pb | $PbCl_2$ (krystall) | $PbCl_2$ (amorph) | Pb geben keine Potentialdifferenz.

6. Einfluss des Lösungsmittels. Im Folgenden habe ich in der Trockenkette Ag | Ag Br | $PbBr_2$ | Pb das feste Salz $PbBr_2$ durch verschieden concentrirte Lösungen von $PbBr_2$ ersetzt.

Ag	Ag Br (fest)	$PbBr_2$ (fest)	Pb:	E. M. K. = 0,425 Volt
Ag	Ag Br „	$PbBr_2$ (fest angefeuchtet)	Pb:	„ = 0,423 „
Ag	Ag Br „	$PbBr_2$ (gesättigte Lösung)	Pb:	„ = 0,420 „ [1]
Ag	Ag Br „	$^3/_4$ „ „	Pb:	„ = 0,400 „
Ag	Ag Br „	$^1/_2$ „ „	Pb:	„ = 0,368 „ [3]
Ag	Ag Br „	$^1/_4$ „ „	Pb:	„ = 0,471 „ [3]
Ag	Ag Br „	$^1/_8$ „ „	Pb:	„ = 0,492 „
Ag	Ag Br „	$^1/_{16}$ „ „	Pb:	„ = 0,510 „
Ag	Ag Br „	$^1/_{32}$ „ „	Pb:	„ = 0,513 „
Ag	Ag Br „	$^1/_{64}$ „ „	Pb:	„ = 0,516 „
Ag	Ag Br „	eine Spur in Lösung	Pb:	„ = 0,510 „

Die Beobachtungen ergeben, dass der Uebergang von concentrirten Lösungen zu festen trockenen Salzmassen für die Potentialdifferenz kein ausgezeichneter Punkt ist. Dieses Resultat hat sich an anderen Ketten bestätigt; es wurden die Combinationen: Ag|AgBr|$ZnSO_4$|Zn und Ag|AgBr|$CuSO_4$|Cu untersucht.

Aus diesen Versuchen und den vorher beschriebenen geht hervor, dass die Lagerung der Molecüle gegeneinander für die Potentialdifferenz in Ketten nicht merklich in Betracht kommt.

Untersuchung verschiedener Ketten.

Die angewandte Methode gestattet es, die electromotorische Kraft der trockenen Ketten beliebig oft direct nacheinander zu messen, indem die sehr kleinen, beim Commutiren abgeleiteten Electricitätsmengen von den Elementen sofort wieder ersetzt werden. Da jedoch meist eine messbare Polarisation erst bei grösserer Beanspruchung des Elementes eintritt, habe ich

1) Diese Kette ist von Hrn. F. Braun gemessen. Er giebt Werthe an, die im Mittel gleich 0,415 sind für 1 Daniell gleich 1.

2) Wie bei 1) Mittelwerth der electromotorischen Kraft = 0,345.

3) Zwischen $^1/_2$ und $^1/_4$ gesättigter Lösung liegt ein Minimum der electromotorischen Kraft.

Digitized by Google

durch einen Theil der inconstanten Elemente den Strom einer ausserhalb gelegenen Stromquelle geschickt und den Werth der electromotorischen Kraft bei maximaler Polarisation bestimmt. Die meisten Ketten ergaben einen von der ursprünglichen electromotorischen Kraft sehr verschiedenen Werth, bei einigen war die Differenz gering. Die in den folgenden Tabellen mitgetheilten Zahlen bedeuten die bei Zimmertemperatur gemessene electromotorische Kraft der Ketten in Volt, die mit $E_{max.}$ bezeichneten Werthe sind die Ergebnisse der Messungen bei maximaler Polarisation durch eine äussere Stromquelle. Das mit + Electricität sich ladende Metall steht stets voran.

A. Constante Ketten.

a	Ag | Ag Cl | Pb Cl_2 | Pb :	0,513	0,495	0,523	0,527
	Ag | Ag J | Pb J_2 | Pb :	0,242	0,198	0,203	0,212
	Ag | Ag Br | Pb Br_2 | Pb :	0,421	0,430	0,399	0,423

Die zwei ersten senkrechten Zahlenreihen gelten für crystallinische Bleisalze, die beiden letzten für amorphe Modificationen.

Ag | Ag J (geschmolzen, kalt) | Pb J_2 (amorph) | Pb : 0,184 0,180.

b	Hg | Hg Cl_2 | Ag Cl | Ag :	0,06—0,09	
	Hg | Hg Br_2 | Ag Br | Ag :	0,07—0,10	
	Hg | Hg J_2 | Ag J | Ag :	ca. 0,170.	
c	Hg | Hg_2 Cl_2 | Ag Cl | Ag :	> 0,02	—
	Hg | Hg_2 Br_2 | Ag Br | Ag :	ca. 0.08	—
	Hg | Hg_2 J_2 | Ag J | Ag :	0,111	0,112.

Ersetzt man in der zweiten Combination unter c das trockene feste Ag Br durch geschmolzenes kaltes Ag Br, so ändert sich die electromotorische Kraft nicht.

In dieser Form ist die Kette von Hrn. Braun[1]) gemessen worden, die electromotorische Kraft war = 7,4 bis 9,3 (wenn 1 Daniell = 100), somit im Mittel = 0,092 Volt.

d	Hg | Hg Cl_2 | Pb Cl_2 | Pb :	0,520	0,500
	Hg | Hg Br_2 | Pb Br_2 | Pb :	0,534	0,519
	Hg | Hg J_2 | Pb J_2 | Pb :	0,309	0,326.

Die erste Combination (mit Hg Cl_2) leitet sehr schlecht. Die Ladung des Aluminiumblattes dauert lange, die Werthe sind darum unsicher.

1) F. Braun, Wied. Ann. **17.** p. 630. 1882.

Digitized by Google

e	Hg | Hg_2Cl_2 | $PbCl_2$ | Pb :	0,01	0,0		
	Hg | Hg_2Br_2 | $PbBr_2$ | Pb :	0,310	0,99	(unsicher)	
	Hg | Hg_2J_2 | PbJ_2 | Pb :	0,602	0,598.		
f	Hg | $HgBr_2$ | PbJ_2 | Pb :		0,524	—	
	Ag | AgJ | $PbCl_2$ | Pb :		0,261	0,248	
	Ag | AgBr | $HgBr_2$ | $PbBr_2$ | Pb :	0,518	—		
	Ag | AgJ | HgJ_2 | PbJ_2 | Pb :	0,378	—		

B. Inconstante Ketten.

Alle Combinationen mit demselben Electrolyten sind in eine Tabelle zusammengefasst und mit demselben überschrieben.

a) Chlorblei.

Pt | $PbCl_2$ (amorph) | Zn :	0,912	—	—	$E_{max.}$: 1,65
Pt | $PbCl_2$ (krystall) | Pb :	0,576	0,610	0,608	$E_{max.}$: 0,924
Pt | $PbCl_2$ (amorph) | Pb :	0,570	0,570	0,600	—
Pt | $PbCl_2$ (krystall) | Ag :	0,380	0,381	0,396	—
Pt | $PbCl_2$ (amorph) | Ag :	0,401	0,400	0,389	—
Pt | $PbCl_2$ (krystall) | Cu :	0,340	0,312	0,289	0,304
Pt | $PbCl_2$ (amorph) | Cu :	0,270	0,275	—	—
Ag | $PbCl_2$ (amorph) | Pb :	0,169	0,178	0,160	—
Pb | $PbCl_2$ (amorph) | Zn :	0,210	—	—	$E_{max.}$: 0,215

b) Bromblei.

Pt | $PbBr_2$ (amorph) | Zn :	0,860	—	—	$E_{max.}$: 1,65
Pt | $PbBr_2$ (amorph) | Pb :	0,568	0,598	0,610	$E_{max.}$: 1,23
Pt | $PbBr_2$ (krystall) | Ag :	0,427	0,402	—	—
Pt | $PbBr_2$ (amorph) | Ag :	0,400	0,411	—	—
Pt | $PbBr_2$ (krystall) | Cu :	0,320	0,332	—	—
Pt | $PbBr_2$ (amorph) | Cu :	0,300	0,341	—	—
Ag | $PbBr_2$ (amorph) | Pb :	0,184	0,169	—	—
Pb | $PbBr_2$ (amorph) | Zn :	0,213	—	—	$E_{max.}$: 0,210

c) Jodblei.

Pt | PbJ_2 (amorph) | Zn :	0,735	0,762	0,753	$E_{max.}$: 1,18
Pt | PbJ_2 (krystall) | Pb :	0,599	0,621	—	—
Pt | PbJ_2 (amorph) | Pb :	0,560	0,589	—	$E_{max.}$: 1,22
Pt | PbJ_2 (krystall) | Ag :	0,452	0,418	0,392	—
Pt | PbJ_2 (amorph) | Ag :	0,409	0,394	0,400	0,401
Pt | PbJ_2 (amorph) | Cu :	0,229	0,213	0,306	—
Cu | PbJ_2 (amorph) | Zn :	0,460	0,432	—	—
Cu | PbJ_2 (amorph) | Pb :	0,215	0,234	—	—
Cu | PbJ_2 (amorph) | Ag :	0,093	0,089	—	—
Ag | PbJ_2 (amorph) | Zn :	0,346	0,333	—	—
Ag | PbJ_2 (amorph) | Pb :	0,174	0,169	—	—
Pb | PbJ_2 (amorph) | Zn :	0,200	0,202	—	$E_{max.}$: 0,210

d) Chlorsilber.

Pt | AgCl | Zn :	0,197	0,212	—	$E_{max.}$: 1,23
Pt | AgCl | Ag :	0,025	0,035	—	$E_{max.}$: 1,23
Ag | AgCl | Zn :	0,182	(schwank.)	—	$E_{max.}$: 0,189
Ag | AgCl | Pb :	0,035	0,0230	0,028	—

Digitized by Google

e) Bromsilber.

Pt | Ag Br | Zn:	0,193	—	—	$E_{max.}$: 1,26
Pt | Ag Br | Ag:	0,064	—	—	—
Ag | Ag Br | Zn:	0,189	(unsicher)	—	$E_{max.}$: 0,300
Ag | Ag Br | Pb:	0,019	0,020	0,0220	$E_{max.}$: 0,419

f) Jodsilber.

Pt | Ag J | Zn:	0,196	0,210	$E_{max.}$: 0,810
Pt | Ag J | Ag:	0,071	(unsicher)	$E_{max.}$: 0,676
Ag | Ag J | Zn:	0,149	(unsicher)	$E_{max.}$: 0,07
Ag | Ag J | Pb:	0,0285	—	—

g) Quecksilberchlorid.

Pt | $Hg Cl_2$ | Zn:	0,09	(unsicher).
Pt | $Hg Cl_2$ | Ag:	0,009	
Hg | $Hg Cl_2$ | Zn:	0,08	

h) Quecksilberbromid.

Pt | $Hg Br_2$ | Zn:	1,091	$E_{max.}$: 1,26
Ag | $Hg Br_2$ | Pb:	0,238	$E_{max.}$: 0,520

i) Quecksilberjodid.

Pt | $Hg J_2$ | Zn:	0,829	$E_{max.}$: 1,452
Ag | $Hg J_2$ | Pb:	0,07 (!)	$E_{max.}$: 0,368

k) Schwefelverbindungen.

Pt | Zn S | Zn:	0,812	0,716
Pt | $Cu_2 S$ | Zn:	0,01	0,014
Pt | Tl S | Zn:	0,019	0,018
Pt | $Sb_2 S_3$ | Zn:	0,402	—

l) Verschiedene Ketten.

Pt | $Cu Cl_2$ | Cu:	0,065
Pt | $Cu_2 Cl_2$ | Zn:	0,725
Pt | Zn O | Zn:	0,196
Pt | Bors. Cobalt | Zn:	0,385
Pt | $Ba Cr O_4$ | Zn:	0,852

Discussion.

Allgemeines. Im Jahre 1847 machte Hr. von Helmholtz[1]) auf einen Zusammenhang der electromotorischen Kraft galvanischer Ketten mit der algebraischen Summe der Wärmetönungen, welche den chemischen Umsetzungen in der Kette entsprechen, aufmerksam.

Sir W. Thomson[2]) leitete später aus dem Grundsatz der

1) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh. **1.** p. 50. 1882.
2) W. Thomson, Phil. Mag. (4) **2.** p. 429 u. 551. 1851.

Digitized by Google

Erhaltung der Energie die Grösse der electromotorischen Kraft galvanischer Ketten ab, als Product aus mechanischem Wärmeäquivalent mal Differenz der Wärmetönungen der Kette. Diese Theorie wurde lange Zeit für die allgemeine Lösung des Problems gehalten, indem die hauptsächlich von Hrn. Exner[1]) angestellten Versuche eine vollkommene Uebereinstimmung mit der Erfahrung ergaben. Durch die Arbeiten verschiedener Forscher, so vor allem von Hrn. F. Braun[2]) wurden jedoch in sehr eingehender Weise sehr grosse Abweichungen zwischen Theorie und Versuch nachgewiesen.

In welcher Weise auch die einzelnen Potentialsprünge zu Stande kommen, immer wird (nach Faraday) die Annahme W. Thomson's gerechtfertigt sein, dass die electromotorische Kraft als Funktion der chemischen Actionen in der Kette anzusehen ist. Es wird jedoch in den meisten Ketten nur ein Bruchtheil der chemischen Energie in electrische übergeführt, der Rest bleibt als Wärme secundärer Processe in der Kette. Berücksichtigt man noch die Wärmen, die entstehen, wenn Electricität von einem Metall zur Lösung und umgekehrt übertritt, die sogenannten localen Wärmeentwicklungen, die nach Hrn. von Helmholtz[3]) der absoluten Temperatur proportional sind, so sieht man, dass in jedem speciellen Fall die Vertheilung der Gesammtenergie eine andere sein muss und dass nur solche Combinationen geeignet sind, theoretische Werthe experimentell zu prüfen, in denen der eine oder andere der Summanden, in welche sich die Gesammtenergie theilt, gleich Null ist. So hat für diejenigen umkehrbaren Ketten, welche den Nutzeffect 1 ergeben, also z. B. das Daniell'sche Element, Hr. von Helmholtz geschlossen: Da die localen Wärmeentwickelungen gleich Null sind, müssen solche Ketten von der Temperatur unabhängig sein. Dieser Schluss hat sich bestätigt.

Meine Beobachtungen zeigen, dass auch einige nicht umkehrbare Ketten von der Temperatur unabhängig sein müssen, da sie ohne Polarisation leiten und den Nutzeffect *eins* ergeben.

---

1) Exner, Wied. Ann. **15.** p. 412—440. 1882.

2) F. Braun, Wied. Ann. **5.** p. 182. 1878; **16.** p. 561. 1882; **17.** p. 593. 1882.

3) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh. **2.** p. 962.

Digitized by Google

So ist z. B. der Mittelwerth der beobachteten electromotorischen Kraft der Kette $Pb \mid Pb J_2 \mid Zn = 0{,}201$ Volt. Sie berechnet sich unter Zugrundelegung der später angegebenen Wärmetönungen zu 0,202 Volt und ist nach Seite 13 nicht polarisirbar.

Im Folgenden will ich unter a) 1. für eine Reihe von umkehrbaren Ketten, bei welchen keine secundären Processe auftraten, die nach Thomson ermittelte electromotorische Kraft mit den experimentell bestimmten vergleichen.

a. Constante Ketten.

1. Berechnung nach Thomson:

Die in der Kette $M_1 \mid M_1 R \; M_2 R \mid M_2$ auftretenden Wärmetönungen sind:

$$+ (M_1 , M_1) - (M_1 , R) + (M_2 , R) - (M_2 , R) + (M_2 , R) - (M_2 , M_2).$$

Die Wärmen, welche dem Verbinden von den Metallen M_1 und dem Lösen von den Metallen M_2 entsprechen, sind unbekannt (Vergleiche den letzten Abschnitt dieser Abhandlung). Zur Lösung der Aufgabe setzen wir in üblicher Weise $(M_1 , M_1) - (M_2 , M_2) = 0$. Alsdann lautet die Gleichung für die electromotorische Kraft der Kette:

$C [(M_2 , R) - (M_1 , R)] = E$, wo C die Constante $43 . 10^{-6}$ bedeutet. Folgende von J. Thomson ermittelten Wärmetönungen werden zur Berechnung herangezogen:

Ag Cl	29,380	$Hg Cl_2$	63,160
Ag Br	22,700	$Hg Br_2$	50,550
Ag J	13,800	$Hg J_2$	34,310
$Pb Cl_2$	82.770	$Hg_2 Cl_2$	82,550
$Pb Br_2$	64,450	$Hg_2 Br_2$	68,290
$Pb J_4$	39,800	$Hg_2 J_2$	48,440
$Zn J_2$	49,230		

Tabelle der beobachteten und berechneten electromotorischen Kraft:

	Ketten:	berechnet:	beobachtet:
a	Ag | Ag Cl | $Pb Cl_2$ | Pb:	+ 0,516	+ 0,517
	Ag | Ag Br | $Pb Br_2$ | Pb:	+ 0,410	+ 0 418
	Ag | Ag J | $Pb J_2$ | Pb:	+ 0,262	+ 0,214
b	Hg | $Hg Cl_2$ | Ag Cl | Ag:	− 0,095	+ 0,075
	Hg | $Hg Br_2$ | Ag Br | Ag:	− 0,110	+ 0,085
	Hg | $Hg J_2$ | Ag J | Ag:	− 0,144	+ 0,170

c	$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid AgCl \mid Ag$:	− 0,512	+ 0, 02
	$Hg \mid Hg_2Br_2 \mid AgBr \mid Ag$:	− 0,492	+ 0, 08
	$Hg \mid Hg_2J_2 \mid AgJ \mid Ag$:	− 0,448	+ 0,111
d	$Hg \mid HgCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$:	+ 0,422	+ 0,510
	$Hg \mid HgBr_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$:	+ 0,298	+ 0,526
	$Hg \mid HgJ_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$:	+ 0,118	+ 0,317
e	$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$:	+ 0,0047	+ 0, 01
	$Hg \mid Hg_2Br_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$:	− 0,082	+ 0,305
	$Hg \mid Hg_2J_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$:	− 0,186	+ 0,600

Ein Vergleich der beobachteten und berechneten electromotorischen Kraft ergibt das Resultat, dass nur drei Ketten:

1. $Ag \mid AgCl \mid PbCl_2 \mid Pb$, 2. $Ag \mid AgBr \mid PbBr_2 \mid Pb$,
3. $Ag \mid AgJ \mid PbJ_2 \mid Pb$

den Nutzeffect 1 haben. In diesen wird die gesammte chemische Energie in electrische verwandelt und sie sind (theoretisch) unabhängig von der Temperatur. Alle anderen ergeben grössere oder kleinere Potentialdifferenzen als die in üblicher Weise berechneten und bestätigen somit die Resultate von Hrn. Braun.

2. Spannungsgesetz: Während die Thomson'sche Theorie keine Rücksicht auf das Metall der positiven Electrode nimmt, war in allen untersuchten Combinationen die Stromrichtung durch die Electroden bedingt. Die dazu verwendeten Metalle lassen sich in eine Reihe einordnen, derart, dass jedes vorausgehende in der Kette den positiven, jedes nachfolgende den negativen Pol bildet, wenn zwischen dieselben ein oder mehrere feste Salze, gleichgültig in welchen Modificationen, eingeschaltet sind.

Diese Reihe ist derjenigen für Flüssigkeiten gleich, bis auf die Stellung des Silbers, welches in unserem Fall negativ gegen Kupfer ist. (Bei Flüssigkeiten umgekehrt.) Die Reihe lautet demnach: Platin — Quecksilber — Kupfer — Silber — Blei — Zink. Trockene Electrolyte folgen jedoch untereinander keinem Spannungsgesetz (Aequivalente Lösungen thun dies). Schaltet man zwischen die Electrolyte der Ketten:

$Ag \mid AgBr \mid PbBr_2 \mid Pb$: E. M. K. = 0,418 Volt.
$Ag \mid AgJ \mid PbJ_2 \mid Pb$: E. M. K. = 0,214 „

Salze mit gleichen Säureradicalen, so dass die Ketten umkehrbar bleiben, so zeigen solche neue Combinationen andere electromotorische Kräfte:

Digitized by Google

Ag | Ag Br | $Hg Br_2$ | $Pb Br_2$ | Pb : E. M. K. = 0,518 Volt.
Ag | Ag J | $Hg J_2$ | $Pb J_2$ | Pb : E. M. K. = 0,378 „

Die beobachteten Werthe dieser Ketten sind sehr zuverlässig. Nach Thomsons Theorie müssten die Electrolyte dem Spannungsgesetz gehorchen, da die Wärmetönungen, welche bei der Bildung und Zerlegung der zwischengeschalteten Salze auftreten, aus den Gleichungen herausfallen.

b. Inconstante Ketten.

Allgemeines: Während die electromotorischen Kräfte der constanten Ketten unabhängig von der Zeit sind, ändern sich diejenigen der inconstanten Ketten langsam mit der Zeit, und zwar nahmen sie meist ab, nur in wenigen Fällen wuchsen sie an. Die Ursache dieser Veränderung der electromotorischen Kraft ist die Bildung der Uebergangsglieder, die je nach der Art der zusammengestellten Ketten verschieden schnell vor sich geht. Die Untersuchungen der Hrn. Oberbeck und Edler[1]) zeigen, dass bei Anwesenheit eines Lösungsmittels die Bildung der Zwischenschichten so schnell vor sich geht, dass es überhaupt nicht möglich ist den ursprünglichen Werth der electromotorischen Kraft zweier Metalle gegen einen gelösten Electrolyten zu messen. Die genannten Herrn kamen zu folgendem Resultat: „Die inconstanten Ketten sind auf die constanten Ketten durch die Annahme molecularer Schichten und von Lösung der Electrodenmetalle zurückzuführen. Letztere sind als verdünnte Lösungen aufzufassen. Ihre Concentration hängt von mancherlei Umständen ab, welche noch durch weitere Versuche festgestellt werden müssen.“ Im Gegensatz hierzu ist es bei den meisten Trockenelementen möglich den wirklichen Werth der Potentialdifferenz zweier Metalle gegen einen Electrolyten zu ermitteln, es kommt jedoch den gemessenen Anfangswerthen der electromotorischen Kraft nicht die Sicherheit zu, wie den Beobachtungen an umkehrbaren Ketten.

Beschleunigt man das Zustandekommen der Zwischenglieder, indem man den Strom einer ausserhalb gelegenen Stromquelle durch das Element schickt, so zeigt sich Folgendes: Ein Strom, dessen Richtung im Sinne einer Ladung das Element durch-

1) A. Oberbeck u. J. Edler, Wied. Ann. **42.** p. 209. 1891.

Digitized by Google

fliesst, also der eigenen electromotorischen Kraft entgegengesetzt gerichtet ist, erhöht die electromotorische Kraft der Kette bedeutend. Ein Strom im entgegengesetzten Sinne vermag in fast allen Fällen die electromotorische Kraft des Elements auf Null herabzudrücken.

Fassen wir die auf Seite 37 und 38 zusammengestellten wahren Potentialdifferenzen zweier Metalle gegen einen Electrolyten näher ins Auge, so treten uns gewisse Regelmässigkeiten entgegen.

1. In erster Linie ist die electromotorische Kraft inconstanter Ketten von der Stellung der Electroden in der Spannungsreihe abhängig. Die Combinationen $Pt \mid M\,R \mid Zn$ geben demgemäss stets die grössten, die Combinationen $Cu \mid M\,R \mid Ag$ stets die kleinsten electromotorischen Kräfte.

2. Einfluss des Säureradicals. Bringt man je zwei der Metalle M_1, M_2, M_3 in Berührung mit einem Electrolyten $M_4\,R$, so gilt, wenn keine secundären Processe auftreten, für die Potentialdifferenzen folgende Gleichung:

$$M_1 \mid M_4\,R \mid M_2 + M_2 \mid M_4\,R \mid M_3 = M_1 \mid M_4\,R \mid M_3. \qquad (1)$$

Die Werthe der beiden Seiten dieser Gleichung lassen sich direct experimentell bestimmen. Aus dem früher mitgetheilten Beobachtungsmaterial stelle ich hier eine Reihe von Beobachtungen zusammen, welche der Gleichung (1) nahezu genügen und bei denen somit die Annahme gerechtfertigt ist, dass in diesen Combinationen keine merklichen secundären Processe auftreten.

1.	$Pt \mid PbJ_2$ (amorph)		Zn	E. M. K.	= 0,735 Volt
2.	$Pt \mid PbJ_2$	„	Ag	„	= 0,418 „
3.	$Pt \mid PbJ_2$	„	Cu	„	= 0,306 „
4.	$Pt \mid PbJ_2$	„	Pb	„	= 0,589 „
5.	$Cu \mid PbJ_2$	„	Ag	„	= 0,093 „
6.	$Cu \mid PbJ_2$	„	Pb	„	= 0,215 „
7.	$Cu \mid PbJ_2$	„	Zn	„	= 0,460 „
8.	$Ag \mid PbJ_2$	„	Pb	„	= 0,165 „
9.	$Ag \mid PbJ_2$	„	Zn	„	= 0,346 „
10.	$Pb \mid PbJ_2$	„	Zn	„	= 0,202 „

Es ist zum Beispiel:

$$Pt \mid PbJ_2 \mid Ag + Ag \mid PbJ_2 \mid Pb + Pb \mid PbJ_2 \mid Zn = Pt \mid PbJ_2 \mid Zn$$

oder in Zahlen:

$$0{,}418 + 0{,}165 + 0{,}202\,(\text{in Summe} = 0{,}785) = 0{,}735.$$

Digitized by Google

Aus der durch die Messungen bestätigten Relation

$$M_1 \mid M_4\,R \mid M_2 + M_2 \mid M_4\,R \mid M_3 = M_1 \mid M_4\,R \mid M_3$$

lässt sich ein interessantes thermochemisches Resultat ableiten. Schreibt man die sämmtlichen Wärmetönungen hin, welche den in der obigen Gleichung enthaltenen Processen entsprechen, so sind dieselben

$$\begin{aligned} &+ (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_2, R) - (M_2, M_2) \\ &+ (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_3, R) - (M_3, M_3) \\ &= (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_3, R) - (M_3, M_3). \end{aligned}$$

daher:

$$(M_2, R) - (M_4, R) = (M_2, M_2) - (M_4, M_4).$$

Thut man dasselbe für eine analoge Relation, in der nur an Stelle des Radicales R ein Radical R^1 auftritt, also für

$$M_1 \mid M_4\,R^1 \mid M_2 + M_2 \mid M_4\,R^1 \mid M_3 = M_1 \mid M_4\,R^1 \mid M_3$$

und vergleicht die resultirenden thermochemischen Gleichungen, so folgt:

$$(M_2, R) - (M_4, R) = (M_2, R^1) - (M_4\,R^1).$$

d. h. der Unterschied der Wärmemengen, welche nöthig sind, um ein Radical R von einem Metall M_2 und einem Metall M_4 zu trennen, ist gerade so gross, wie der entsprechende Unterschied der Wärmemengen, die nöthig sind, um ein anderes Radical R^1 von denselben Metallen zu trennen.

Das Resultat ist mit den von Hrn. E. Wiedemann[1]) gezogenen Consequenzen in vollkommener Uebereinstimmung. Der in unten angegebener Abhandlung im Anschluss an ein durchgeführtes Beispiel aufgestellte Satz lautet: „Der Unterschied der Arbeiten, die geleistet werden müssen, um Chlor vom Kalium und Brom vom Kalium zu trennen, ist gerade so gross wie der entsprechende Arbeitsunterschied bei den Wasserstoffverbindungen.“ Hr. Svante Arrhenius[2]) hat in Erwiderung der Ausführungen von Hrn. E. Wiedemann die Differenzen, welche der Wärmeentwickelung bei Ersatz ver-

1) E. Wiedemann, Sitzgsber. d. physik.-med. Societät. Erlangen, 9. Februar 1891.

2) Svante Arrhenius, Zeitschrift f. physik. Chemie, VIII. Bd. 4. Heft, p. 421.

Digitized by Google

schiedener Radicale entsprechen, in einer Tabelle zusammengestellt und nur für eine kleine Anzahl eine Bestätigung constatiren können. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass bei Berücksichtigung der Condensationswärmen sich eine bedeutenderen Anzahl ebenso verhalten wird.

Im Folgenden stelle ich aus den schon früher angegebenen Beobachtungen an verschiedenen Ketten einige Gruppen zusammen, deren einzelne Combinationen sich nur durch ein verschiedenes Säureradical unterscheiden:

	Ketten:		E. M. K.:	
1	Ag | Ag J | Pb:	—	0,0235	—
	Ag | Ag Br | Pb:	—	0,0220	—
	Ag | Ag Cl | Pb:	—	0,0230	—
2	Pt | Ag Cl | Zn:	—	0,197	—
	Pt | Ag J | Zn:	—	0,196	—
	Pt | Ag Br | Zn:	—	0,193	—
3	Pt | $PbCl_2$ | Ag:	0,401	0,381	0,396
	Pt | PbJ_2 | Ag:	0,392	0,409	0,394
	Pt | $PbBr_2$ | Ag:	0,402	0,400	0,427

Es haben somit auch einige Ketten, welche bei der Berechnung nicht die gleiche algebraische Summe der Wärmetönungen ergeben, die gleichen Potentialdifferenzen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Hrn. Professor Dr. E. Wiedemann, für die freundliche Unterstützung während der Arbeit tiefen Dank aussprechen zu dürfen.

Erlangen, Physik. Inst. d. Univ., November 1891.

III. *Ueber die Reciprocität der electrischen Endosmose und der Strömungsströme; von Uno Saxén.*

(Mitgetheilt aus dem physikalischen Institut der Univers. Leipzig.)

(Hierzu Tafel I Fig. 1—3.)

Die Gesetze der von Reuss entdeckten electrischen Endosmose-Erscheinung sind, wie bekannt, hauptsächlich durch die Forschungen Wiedemann's und Quincke's ermittelt und festgestellt worden. Später fand Helmholtz[1]) durch theoretische Erörterungen, dass die von einem galvanischen Strom durch ein cylindrisches Capillarrohr fortgeführte Menge U einer incompressibelen Flüssigkeit aus der Gleichung

$$U = \frac{\sigma J}{4\pi k^2} \cdot (\varphi_i - \varphi_a) \tag{1}$$

berechnet werden kann. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit unverschiebbar an der Rohrwandung haftet. In der Formel (1) ist σ der specifische Leitungswiderstand der Flüssigkeit, k^2 die innere Reibungsconstante der letzteren, J die Stärke des galvanischen Stromes, φ_i das Potential in der Mittes des Rohres und φ_a das Potential der Flüssigkeit an der Rohrwandung.

Lamb[2]) setzt voraus, dass die Flüssigkeit an der Röhrenwandung entlang gleitet und leitet dementsprechend folgende Gleichung her:

$$U = \frac{\sigma J}{4\pi k^2} \cdot \frac{l}{d} \cdot E \tag{2}$$

l ist die Gleitungsconstante, d die Entfernung der beiden electrischen Belegungen der Doppelschicht, die sich an beiden Seiten der Grenzfläche der Flüssigkeit und der Röhrenwandung durch Contact entwickelt, E ist die Potentialdifferenz dieser Belegungen. Die übrigen Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in der vorhergehenden Gleichung (1).

Die von Beetz[3]) mit dem Namen „Strömungsströme" be-

1) Helmholtz, Wied. Ann. **7.** p. 337. 1879.
2) Lamb, Phil. Mag. (5) **25.** p. 52. 1888.
3) Beetz, Pogg. Ann. **146.** p. 490. 1872.

Digitized by Google

zeichneten electrischen Ströme sind Gegenstände der experimentellen Untersuchungen Quincke's[1]), Edlund's[2]), Haga's[3]), Clark's[4]) und Elster's[5]), sowie der theoretischen Auseinandersetzungen von Helmholtz[6]) und Lamb[7]) gewesen.

Helmholtz fasst die Gesetze der Strömungsströme in die Gleichung

$$V = \frac{\sigma P}{4 \pi k^2} \cdot (\varphi_i - \varphi_a) \tag{3}$$

zusammen. V ist die Potentialdifferenz der beiden Enden des Rohres, P der verwendete hydrostatische Druck. Die Gleichung (3) stützt sich auf die Annahme, dass die Flüssigkeit unverschiebbar an der Wandung des verwendeten Capillarrohres haftet.

Lamb dagegen nimmt an, dass eine Gleitung an der Röhrenwandung entlang stattfindet und erhält somit die Formel

$$V = \frac{\sigma P}{4 \pi k^2} \cdot \frac{l}{d} \cdot E \tag{4}$$

Die vier angeführten Formeln setzen die Gültigkeit der von Poiseuille aufgestellten Gesetze für die Strömung von Flüssigkeiten durch Capillarröhren für die betrachteten Röhren voraus.

Werden Untersuchungen mit demselben Apparat sowohl über die electrische Endosmose als auch die Strömungsströme angestellt, so sind die Quantitäten σ, k^2, $\varphi_i - \varphi_a$, l, d und E für dieselben Flüssigkeiten constant. Sowohl aus den Formeln (1) und (3) als auch aus den Formeln (2) und (4) ergibt sich dann die Relation

$$\frac{U}{J} = \frac{V}{P} \tag{5}$$

---

1) Quincke, Pogg. Ann. **107.** p. 1. 1859 und **110.** p. 38. 1860.
2) Edlund, Wied. Ann. **1.** p. 161. 1877 und **8.** p. 119. 1879.
3) Haga, Wied. Ann. **2.** p. 326. 1877.
4) Clark, Wied. Ann. **2.** p. 335. 1877.
5) Elster, Wied. Ann. **6.** p. 553. 1879.
6) Helmholtz, l. c.
7) Lamb, l. c.

Digitized by Google

Diese interessante Reciprocitätsgleichung der electrischen Endosmose- und Strömungsströme hat eine experimentelle Bestätigung nicht erfahren können, weil die gemachten Beobachtungen dieser Erscheinungen mit verschiedenen Apparaten und in verschiedenen Zeiten ausgeführt sind. Für einen und denselben Apparat liegen dagegen keine gleichzeitigen Beobachtungen beider Erscheinungen vor.

Ich habe darum auf Veranlassung des Hrn. Geheimraths G. Wiedemann mir die Aufgabe gestellt, an ein und derselben Thonplatte und mit ein und derselben Flüssigkeit sowohl die in jener beim Durchpressen der Flüssigkeit entstehende Potentialdifferenz, als auch die beim Leiten eines galvanischen Stromes durch die Thonplatte von dem Strome fortgeführte Flüssigkeitsmenge mit möglichst kurzer Zwischenzeit zu messen.

---

§ 1. Beschreibung der Apparate und Verlauf der Untersuchung.

Zu dem doppelten Zwecke, den mein Apparat erfüllen musste, hat sich nach mehreren Abänderungen zuletzt die folgende Form als angemessen erwiesen:

Zwei dickwandige Glasflaschen (*A* und *B* Fig. 1 Taf. I) von 130 mm Höhe und 53 mm äusserem Durchmesser wurden seitwärts mit je einem offenen Halse D, D_1 versehen. An den äusseren Enden der Hälse waren ringsherum laufende Ränder *K* angebracht, vermöge deren und einer Schraubvorrichtung die plangeschliffenen Endflächen der Hälse gegeneinander gepresst werden konnten. Zwischen den Hälsen wurde in beiderseitig eingeschliffene Nuthen eine kreisrunde Thonplatte von 39 mm Durchmesser festgeklemmt. Um diese in den Nuthen luftdicht befestigen zu können, wurde sie erst völlig ausgetrocknet und dann mit Kautschuklösung in die eine Nuthe angeklebt. Die Anklebestellen der entgegengesetzten Seite der Thonplatte wurden beim Zusammenschrauben des Apparats mit Gummiringen gedichtet. Vor dem Einsetzen wurde die Thonplatte mehrmals in destillirtem Wasser ausgekocht und zuletzt eine Zeit lang in die zu benutzende Flüssigkeit gelegt. Aus den mit Schliff versehenen hohlen Glaspfropfen (P und P_1) der Flaschen gingen Glasrohre (R und R_1), die sowohl jedes mit

Digitized by Google

einem am Ende spitzzulaufenden Ausflussrohr (U, U_1) als auch mit je einer Waschflasche (W und W_1) durch die Glasröhren (L, L_1) in Verbindung standen. Die Ausflussröhren, sowie die zu den Waschflaschen führenden, konnten durch Hähne (H, H_1, h, h_1) verschlossen werden. Die letztgenannten Röhren wurden durch kurze sorgfältig ausgewaschene und mit einer Feder ausgeputzte Kautschukschläuche mit den Waschflaschen in Verbindung gesetzt. Oben in den Glaspfropfen befanden sich inwendig hohl geschliffene Tubuli (T, T_1), in welche zwei die zu benutzenden Electroden tragende eingeschliffene Glasröhren luftdicht passten. Die Electroden waren daran mit Korken und schwarzem Siegellack befestigt.

Der bei Beobachtung der Strömungsströme zur Verwendung kommende Druck wurde mit einer Quecksilberluftpumpe erzielt. Zu diesem Zweck wurde eine mit Quecksilber fast vollgefüllte mit drei Tubulis versehene Woulf'sche Flasche verwendet, in welcher man die Luft verdünnte. Durch ein in dem Kork des einen Tubulus befestigtes Glasrohr communicirte das Quecksilber der Flasche mit dem Recipienten der Luftpumpe, durch das zweite konnte mit Beihülfe eines Hahnes Luft in die Flasche eingelassen werden. Die vom dritten Tubulus, sowie die von den zwei Waschflaschen ausgehenden Kautschukschläuche (S, S_1, S_2) wurden mit einem Hahn mit zwei rechtwinkeligen Durchbohrungen verbunden. Dieser Hahn ermöglichte nach Belieben das Verdünnen der Luft in der einen oder anderen Apparatenhälfte, während dessen die andere mit der äusseren Luft in Verbindung stand. Bei den Beobachtungen der Strömungsströme wurde, um dem Herausschleudern der Stopfen (P_1, P_2) vorzubeugen, stets Saugen statt Druckes angewandt.

Die beim Durchpressen einer Flüssigkeit durch die Thonplatte entstehende Potentialdifferenz wurde nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode gemessen.

In der Fig. 2 Taf. I stellen W und W' zwei Widerstandskästen dar, G ist ein Siemens'sches Galvanometer, A der oben beschriebene Apparat, $N.D$ ein Normal-Daniell-Element, s ein Stromwechsler, mit welchem der aus $N.D$ kommende Strom in der Richtung des Apparatenstromes durch den Widerstandskasten W geleitet wurde. In N befand sich ein Queck-

silbernäpfchen, wodurch letztgenannter Strom momentan geschlossen werden konnte.

Der Widerstand des Normal-Daniells nebst Zuleitungsdrähten wurde durch mehrere Beobachtungen nach der Methode von Mance zu 133 Ohm bestimmt.[1])

In den Widerstandskasten W' wurde ein so grosser Widerstand eingeschaltet, dass der in W ausgestöpselte Compensations-Widerstand hinreichend gross war, um genauere Bestimmungen als bis auf 1 Proc. zu gestatten.

Das Galvanometer G, welches zugleich bei den electrischen Fortführungsversuchen zur Messung der Stromstärke diente, war von Siemens'scher Construction mit nicht astasirtem Glockenmagnet und Windungen aus dünnem Kupferdraht. Dasselbe war 2,01 m von der benutzten Scala entfernt.

Das Galvanometer stand auf einer an der Wand des Zimmers angeschraubten Console, das Fernrohr auf einem am Fussboden festgeschraubten Stativ. Der Widerstand des Galvanometers wurde am 25. November 1890 zu 3198 Ohm bei einer Temperatur von 15° R. und bei Controlversuchen am 30. October 1891 zu 3200 Ohm bei derselben Temperatur gefunden. Der Temperaturcoefficient des Leitungswiderstandes ist zu 0,176 Proc. pro ein Grad Celsius festgestellt worden. Die in den untenstehenden Tabellen verzeichneten Galvanometer-Widerstände sind immer für Temperaturänderungen corrigirt.

Der Reductionsfactor des Galvanometers wurde mit Hülfe des Poggendorff'schen Silbervoltameters bestimmt und gleich $9{,}334 \cdot 10^{-10}$ $cm^{1/2}$ $g^{1/2}$ sec^{-1} gefunden. Bei den Untersuchungen der electrischen Fortführung erwies sich eine Säule von 35 Gravitations-Daniell'schen Elementen als sehr zweckmässig. Mehrere Monate nach der Zusammensetzung der Säule war die electromotorische Kraft bis auf sehr kleine Schwankungen im Laufe des Tages constant.

Das Füllen des Apparates mit der zur Anwendung kommenden Flüssigkeit geschah folgendermaassen:

---

1) Die electromotorische Kraft desselben ist gleich 1,06 Volt.

Digitized by Google

Erst wurde die Flüssigkeit nur in die eine Apparatenflasche gegossen, worauf die Luft aus der anderen Flasche ausgesogen wurde, um die in der Thonplatte vorhandene Luft auszutreiben. Nachdem wurde auch die andere Apparatenflasche und die Waschflaschen nebst Zuleitungsröhren (L L_1 Fig. 1) mit der Flüssigkeit gefüllt. Bis zum Anfange der Beobachtungen verflossen darnach noch mindestens 12—15 Stunden.

Die durch die Compensationsmethode zu bestimmende electromotorische Kraft der Strömungsströme ist aus drei Beobachtungen und zwar folgendermaassen berechnet worden:

Nachdem der beim Saugen aus der einen Hälfte des Apparates in dem Widerstandskasten W eingeschaltete Compensations-Widerstand W_1 notirt war, wurde der Hahn F (Fig. 1) umgeschlagen, sodass die Luft in der anderen Hälfte des Apparates verdünnt wurde und der Compensations-Widerstand W_2 bestimmt. Nach nochmaligem Umschlagen des Hahnes F wurde wiederum der Compensationswiderstand W_1' gemessen.

Ist die electromotorische Kraft des Normal-Daniells e, der Widerstand derselben D, der im Widerstandskasten W (Fig. 2) eingeschaltete Widerstand L, die mit dem Kathetometer abgelesenen in cm gemessenen, senkrechten Entfernungen der Quecksilber-Niveaus der Woulf'schen Flasche und des Reservoirs des Luftpumpe P_1, P_2, P_1', welche der Reihe nach den Widerständen W_1, W_2, W_1' entsprechen, die ohne Druck im Apparate stattfindende durch Verschiedenheiten in den Electroden hervorgerufene electromotorische Kraft K_1, die electromotorischen Kräfte, welche bei 1 cm Druck in den zwei Lagen des Hahnes F entstehen, resp. E_1 und E_2, dann ist, wenn P_1 und P_1' wenig voneinander differiren:

$$E_1 + \frac{2K_1}{P_1 + P_1'} = \frac{W_1 + W_1'}{(P_1 + P_1')\left\{\frac{W_1 + W_1'}{2} + L + D\right\}} \cdot e$$

$$E_2 - \frac{K_1}{P_2} = \frac{W_2}{P_2(W_2 + L + D)} \cdot e.$$

Bei meinen Beobachtungen waren immer $(P_1 + P_1')/2$ und P_2 fast gleich. Ich setze deswegen

Digitized by Google

$$\frac{2K_1}{P_1 + P_1'} = \frac{K_1}{P_2} = K$$

Die electromotorische Kraft für 1 cm Druck $(E_1 + E_2)/2$ ergibt sich somit aus den obenstehenden beiden Gleichungen durch Addition.

War K_1/P_2 grösser als E_2, so musste selbstverständlich das linke Glied der zweiten Gleichung $K_1/P_2 - E_2$ geschrieben werden. Nachdem die Luft in der einen Apparatenhälfte verdünnt war, verflossen immer vor dem Ausprobiren je eines der Widerstände W_1, W_2, W_1' ein paar Minuten Zeit, bis die Strömung der Flüssigkeit und die Potentialdifferenz an der Thonplatte constant wurde.

Es ist kaum nöthig anzuführen, dass bei den Beobachtungen der Strömungsströme die Hähne H und H_1 (Fig. 1) die ganze Zeit geschlossen, die Hähne h und h_1 dagegen offen standen.

Wenn dagegen die von dem Batteriestrome durch die Thonplatte z. B. in der Richtung von der rechten Flasche A (Fig. 1) zur linken B fortgeführte Flüssigkeitsmenge gemessen werden sollte, so liess ich die Hähne H und h_1 offen und schloss die Hähne H_1 und h. Vor dem Beginn der Beobachtungen schloss ich den Strom 10—15 Minuten, bis die vom Ausflussrohre herabfallenden Tropfen ziemlich regelmässig fielen. Unmittelbar nach dem Herabfallen eines Tropfens wurde dann ein verschliessbares Gläschen untergeschoben und die Zeit notirt. Die Stromstärke ist alle 5 Minuten notirt und das Mittel als die der gewogenen Ausflussmenge entsprechende Stromstärke betrachtet worden.

Ich gehe jetzt zu den Untersuchungen mit verschiedenen Flüssigkeiten über.

§ 2. Zinkvitriollösung und Zinkelectroden.

Die Elektroden bestanden aus Zinkstäben von 6 cm Länge und 6,4 mm Durchmesser, und waren mit einem aus chemisch reiner Zinkvitriollösung electrolytisch gefällten Zinküberzuge versehen, wodurch sie eine reine grauweisse Metalloberfläche erhielten. In Folge dessen wurde die Polarisation im Apparat auf einen sehr kleinen Werth reducirt. Die Thonplatte war 3,3 mm dick.

Digitized by Google

Da die Helmholtz-Lamb'sche Formel (5) sich auf den von Poiseuille entwickelten Gesetzen über die Strömung der Flüssigkeiten durch Capillarröhren gründet, mussten die von mir benutzten Thonplatten vor allem darauf controllirt werden, ob sie jenen Gesetzen folgten.

Nach G. Wiedemann und Quincke ist bei Thonplatten der durchschnittliche Durchmesser der Poren auf 0,077 bis 0,025 mm zu schätzen.[1]) Für die Poiseuille'schen Röhrchen *C*, *D* und *E*[2]) fallen die Durchmesser ungefähr zwischen dieselben Grenzen; so sind die Durchmesser der Röhren

C	*D*	*E*
0,0855,	0,0436,	0,0297 mm.

Die Poiseuille'schen Gesetze hören für das Rohr *C* bei einer Länge von 6,025 mm auf zu gelten, für das Rohr *D* bei einer Länge von 3,35 mm; für das Rohr *E* sind sie noch bei 2,10 mm Länge geltend. Die Möglichkeit der Ungültigkeit der Poiseuille'schen Gesetze für eine Thonplatte von 3,3 mm Dicke ist somit hier nicht ausgeschlossen, und ich habe darum jedesmal, wenn eine neue Platte in den Apparat eingesetzt wurde, untersucht, ob die bei verschiedenen hydrostatischen Drucken durch die Thonplatte gepressten Flüssigkeitsmengen den jeweiligen Drucken proportional waren.

Nach diesen Versuchen wurde zur Bestimmung der electromotorischen Kraft des Strömungsstromes übergegangen.

Die Zinkvitriollösung enthielt $^1/_2$ Proc. $ZnSO_4 + 7$ aq.

In folgender Tabelle sind in der ersten und vierten Verticalreihe abwechselnd die Widerstände $(W_1 + W_1')/2$, W_1 und W_2, $(W_2 + W_2')/2$ in Ohm angegeben. Dementsprechend bezeichnen die Zahlen der zweiten und fünften Reihe wechselweise die Mittelwerthe $(P_1 + P_1')/2$, $(P_2 + P_2')/2$ und die Drucke P_1 und P_2 in Centimeter Quecksilber. Die electromotorischen Kräfte $K + E_1$, $K - E_2$, $(E_1 + E_2)/2$ sind in Volt berechnet.

---

1) Vgl. Wied. Ann. **7.** p. 355. 1879.

2) Mémoires des Savants étrangers **9.** p. 477—483.

Digitized by Google

16. Mai 1891. $L = 1000$ Ohm. Temp. 15° R.

W_1	P_1	$(K+E_1).10_7$	W_2	P_2	$(K-E_2).10^7$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^7$
48	31,4	2,554	76,5	31,1	1,591	481
49	31,15	2,570	78	31,5	1,634	468
49,5	31,15	2,587	78	31,3	1,654	467
48	31,2	2,521	76,5	31,5	1,602	460

Das Mittel von $\frac{E_1 + E_2}{2}$ ist $4{,}69 \cdot 10^{-5}$.

Bei der Bestimmung der von einem galvanischen Strome fortgeführten Flüssigkeitsmenge war das Galvanometer in eine Nebenleitung eingeschaltet, welche von der Hauptleitung durch einen Neusilberdraht vom Widerstande 0,2055 Ohm abgeleitet war.

Wir bezeichnen die Ausflussmenge mit U, das Mittel der Galvanometerausschläge mit A, die Zeit in Secunden mit T. Die Stromrichtung von der Flasche B zu A ist mit $B—A$ bezeichnet, die entgegengesetzte $A—B$. Die letzte Horizontalreihe der untenstehenden Tabelle zeigt das Mittel (M) der in derselben Verticalreihe stehenden Zahlen an.

Temp. 15° R.

Stromrichtung	U	A	T
$A-B$	1,630	162,7	1817
„	1,631	165,8	1825
„	1,494	169,0	1844
M	1,585	165,8	1829

Die beiden letzten Tabellen geben:

$$\frac{U}{J} = \frac{1{,}585 \cdot 0{,}2055}{1829 \cdot 165{,}8 \cdot 3199 \cdot 9{,}334 \cdot 10^{-10}} = 0{,}3597 \text{ cm}^{3/2}\text{g}^{-1/2}$$

$$\frac{V}{P} = \frac{469 \cdot 10}{13{,}6 \cdot 981} = 0{,}3515 \text{ cm}^{3/2}\text{g}^{-1/2}.$$

Während der nachfolgenden Beobachtungsreihen benutzte ich bei der Bestimmung der electromotorischen Kraft des Strömungsstromes den Reductionsfactor des Galvanometers. Anstatt die electromotorische Kraft direct zu bestimmen, wurde die Stromstärke des Apparates und sein Widerstand in der

Digitized by Google

von Kohlrausch [1]) angegebenen Weise vermittels Telephons bestimmt.

Da dieser Widerstand im Laufe der Messung der Strömungsströme etwas abnahm, wurde er sowohl vor als nach der Untersuchung bestimmt und das Mittel zur Berechnung der electromotorischen Kraft verwendet. Denselben Widerstand erhielt man, mochte die Flüssigkeit in der Thonplatte ruhen oder durch dieselbe gepresst werden.

Das Experiment geschah sehr bequem durch folgende Anordnung der Apparate.

In Fig. 3, Taf. I bezeichnet A den Diaphragmaapparat, B die bei der electrischen Fortführung benutzte Batterie, G das Galvanometer (das schon benutzte Siemens'sche), e und e' zwei in Verbindung mit den Electroden des Apparates stehende Klemmschrauben, c, d, f und h bezeichnen Commutatoren. Die Commutatoren d und f wurden nur um die Leitung zu öffnen oder zu schliessen benutzt, c dagegen um die Richtung des Batteriestromes und h um die Richtung des Stromes im Galvanometer umzukehren. k bezeichnet den früher erwähnten als Abzweigung benutzten Neusilberdraht.

Wollte ich die Stärke des Strömungsstromes bestimmen, so war die Leitung mit den Commutatoren c und f unterbrochen, wobei der ganze Apparatenstrom durch das Galvanometer ging. Der Ausschlag wurde beobachtet und danach die Richtung des hydrostatischen Druckes umkehrt und der Galvanometerausschlag wieder notirt. Endlich folgte noch eine Bestimmung desselben bei Druck in der ersten Richtung. Das Mittel des ersten und dritten Ausschlages und das der entsprechenden Drucke wurde gebildet und diente nebst den entsprechenden Zahlen der zweiten Beobachtung zur Berechnung der electromotorischen Kraft des Strömungsstromes.

Bei der Bestimmung der von dem Strome fortgeführten Flüssigkeitsmenge war die Leitung bei d unterbrochen.

In untenstehender Tabelle sieht man in der ersten und vierten Verticalreihe das eine mal das Mittel des ersten und dritten vom Strömungsstrome hervorgerufenen Galvanometerausschlages, das andere mal wiederum den mittleren Ausschlag.

---

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 11. p. 658. 1880.

Digitized by Google

Die übrigen Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie früher. Die Flüssigkeit enthielt $^3/_4$ Proc. Zinkvitriol. Der Widerstand des Apparates war 327 Ohm.

Erste Reihe. 3. Juli.

Galvanometerwiderstand 3242 Ohm. Temperatur 21° R.

A_1	P_1	$(E_1+K).10^6$	A_2	P_2	$(E_2-K).10^6$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
89,5	40,2	7,417	35,8	38,8	3,074	5,246
90,6	40,0	7,456	33,0	38,3	2,870	5,208
88,2	39,1	7,515	33,0	37,4	2,873	5,194
88,9	39,1	7,574	32,1	37,3	2,867	5,221
88,5	39,0	7,560	32,0	37,7	2,828	5,194
89,6	39,9	7,481	31,4	37,8	2,767	5,124
88,5	39,9	7,389	30,9	37,6	2,738	5,064

Das Mittel des $\frac{E_1+E_2}{2}$ ist $5{,}179 . 10^{-6}$.

Electrische Endosmose. Temp. 21° R.

Stromrichtung	U	A	T
$B-A$	1,595	232,1	1280
"	1,696	233,3	1342
$A-B$	1,676	231,6	1214
"	1,684	231,0	1201
M	1,663	232,0	1259

$$\frac{U}{J} = 0{,}3866\,; \quad \frac{V}{P} = 0{,}3882.$$

Zweite Reihe. 4. Juli.

Der Leitungswiderstand des Apparates 332 Ohm. Temp. 21° R.

A_1	P_1	$(E_1+K).10^6$	A_2	P_2	$(E_2-K).10^6$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
64,2	32,8	6,530	31,2	30,5	3,412	4,971
65,0	34,0	6,692	32,4	31,3	3,453	5,073
66,9	35,8	6,234	34,2	32,9	3,468	4,851
66,6	35,3	6,294	35,2	32,7	3,591	4,943
64,3	34,8	6,201	33,0	31,1	3,618	4,910
65,8	35,4	6,166	34,6	31,9	3,540	4,853

Digitized by Google

Temp. 21° R.

Stromrichtung	U	A	T
$B-A$	1,468	228,2	1218
„	1,434	229,3	1203
$A-B$	1,610	228,1	1200
„	1,611	228,0	1209
M	1,531	228,4	1208

$$\frac{U}{J} = 0{,}3768; \quad \frac{V}{P} = 0{,}3698.$$

Das Mittel der zwei Reihen:

$$\frac{U}{J} = 0{,}3817; \quad \frac{V}{P} = 0{,}3790.$$

Die das Resultat beeinflussenden Fehlerquellen sind verschiedene. So ist, wie E. du Bois-Reymond[1]) gezeigt hat, chemisch reines Zink in Berührung mit chemisch reiner Zinkvitriollösung nicht unpolarisirbar. Ferner muss die Veränderung der Concentration der Flüssigkeit in der Platte die erhaltenen Resultate stören. So erwähnt Wagenmann[2]), dass poröse Körper, wie z. B. Kohle, ein Aggregat von feinem, reinem Quarzsande etc. mit einer gewissen Auswahl einzelne Bestandtheile von Flüssigkeiten, mit welchen sie in Berührung kommen, anziehen und festhalten. Hierdurch werden die Porenwände, wie Quincke[3]) dargelegt hat, mit einer Schicht von concentrirter Lösung bekleidet. Die Helmholtz'sche Grösse $\varphi_i - \varphi_a$ und die davon abhängige electromotorische Kraft in der Thonplatte, sowie die von dem galvanischen Strome fortgeführte Flüssigkeitsmenge erleiden dann auch Veränderungen. Damit ist aber nicht gesagt, dass die Veränderungen in demselben Verhältnisse bei den beiden beobachteten Erscheinungen auftreten, wenn man bedenkt, dass bei den Messungen der Strömungsströme ein stärkerer Flüssigkeitsstrom als bei der Untersuchung der electrischen Endosmose durch die Thonplatte getrieben wird und somit auch die Concentrationsänderungen an den Wänden der Poren im ersten Falle kleiner sein müssen.

1) E. du Bois-Reymond, Monatsberichte d. Berl. Akademie vom 30. Juni 1859, p. 464.

2) Wagenmann, Pogg. Ann. **24.** p. 600, 601. 1832.

3) Quincke, Pogg. Ann. **110.** p. 61. 1860.

Digitized by Google

Vorzugsweise bei den Fortführungsuntersuchungen, bei welchen ein starker galvanischer Strom zur Verwendung kommt, muss auch die innere Polarisation[1]) oder richtiger die an den Lamellen der Thonplatte abgelagerte Schicht von Ionen, die dieselbe bedingt, als störender Factor auftreten.

Ein störender, aber ziemlich unberechenbarer Einfluss wird durch die Fortführung der Ionen hervorgerufen. Besonders muss die Wirkung gross werden, wenn fremde Stoffe in die verwendete Flüssigkeit eingehen und die Stromstärke gross ist. Bei meinen Untersuchungen sind darum in der Regel die grössten Fehler bei der Bestimmung von der vom Strome fortgeführten Flüssigkeitsmenge aufgetreten.[2])

Die Verdunstung der Flüssigkeit aus dem unter das Ausflussrohr des Apparates während letztgenannter Untersuchung gestellten verschliessbaren Gläschen betrug dagegen nur ca. 4 mg in der Stunde und kann somit vernachlässigt werden.

Die bei den Beobachtungen der Strömungsströme durch die Thonplatte gepresste Flüssigkeitsmenge erwies sich beim Anfang der Beobachtungen gewöhnlich grösser als nach Beendigung derselben; dessenungeachtet blieb die electromotorische Kraft für einen und denselben Druck so ziemlich unverändert.

Um mich zu überzeugen, dass die Polarisation die erhaltenen Resultate nicht im höheren Grade beeinflusst habe, benutzte ich bei den folgenden Bestimmungen amalgamirte Zinkelectroden, welche in Zinkvitriollösung wenigstens bei der Einwirkung schwächerer Ströme vollständig unpolarisirbar sind.[3]) Die Amalgamirung geschah mit chemisch reinem Quecksilber und ohne Beihülfe irgend einer Säure. Die Electroden blieben endlich während $^1/_4$ Stunde in Quecksilber stehen, um die Amalgamirung möglichst vollständig zu machen.

---

1) E. du Bois-Reymond, Monatsber. d. Berl. Acad. v. 4. Aug. 1856. p. 450 ff.

2) Wasser ausgenommen.

3) E. du Bois-Reymond, Monatsber. d. Berl. Acad. v. 30. Juni 1859. p. 465.

Digitized by Google

Die Zinkvitriollösung war von 1 Proc. Salzgehalt.

Erste Reihe. 7. Juli.

Der Widerstand des Apparates 335 Ohm. Temp. 20° R.

A_1	P_1	$(E_1+K).10^6$	A_2	P_2	$(E_2-K).10^6$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
48,9	36,6	4,452	46,9	34,3	4,556	4,504
46,9	34,6	4,463	44,6	33,3	4,517	4,490
42,1	30,9	4,450	39,8	29,8	4,540	4,495
40,8	29,7	4,473	37,9	28,2	4,479	4,476
35,7	25,4	4,684	35,0	26,5	4,401	4,543
36,4	26,1	4,647	33,0	24,9	4,416	4,532
59,0	42,6	4,615	52,0	39,6	4,376	4,496

Temp. 20° R.

Stromrichtung	U	A	T
$B-A$	1,462	228,6	1209
„	1,351	228,5	1205
$A-B$	1,439	228,8	1217
„	1,455	228,1	1224
M	1,427	228,5	1214

Zweite Reihe. 7. Juli.

Der Leitungswiderstand des Apparates 312 Ohm. Temp. 20° R.

A_1	P_1	$(E_1+K).10^6$	A_2	P_2	$(E_2-K).10^6$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
57,8	36,5	5,243	41,6	32,9	4,186	4,715
58,5	37,5	5,165	45,2	35,7	4,192	4,678
52,7	33,8	5,162	39,9	31,6	4,180	4,671
51,4	32,9	5,172	38,4	30,8	4,128	4,650
41,7	26,7	5,171	35,0	28,4	4,080	4,636
34,7	21,6	5,316	29,9	24,9	3,976	4,646

Stromrichtung	U	A	T
$A-B$	1,397	232,2	1220
„	1,440	232,0	1226
„	1,404	232,0	1211
$B-A$	1,396	230,4	1201
„	1,401	229,1	1210
M	1,410	231,1	1214

Digitized by Google

Erste Reihe gibt: $\frac{U}{J} = 0{,}3501$; $\frac{V}{P} = 0{,}3377$.

Zweite „ „ $\frac{U}{J} = 0{,}3420$; $\frac{V}{P} = 0{,}3499$.

Das Mittel: $\frac{U}{J} = 0{,}3461$; $\frac{V}{P} = 0{,}3438$.

§ 3. Kupfervitriollösung und Kupferelectroden.

Die benutzten Electroden bestanden aus spiralförmig gewundenem Kupferdraht von 1,25 m Länge und 1 mm Durchmesser. Vor dem Einsetzen in den Apparat wurden die Electroden ausgeglüht und in Methylalkohol getaucht, wodurch sie eine blanke Metallfläche erhielten, und hernach mit einem galvanoplastischen Ueberzug aus chemisch reiner Kupfervitriollösung versehen.

Der Reductionsfactor des Galvanometers während der Beobachtungen war $9{,}285 \cdot 10^{-10}$. Die Beobachtungen fingen mit 1 Proc. Lösung an.

Erste Reihe. 13. Nov.

Der Widerstand des Apparates 418 Ohm. Temp. 16° R.

A_1	P_1	$(E_1 - K).10^6$	A_2	P_2	$(E_2 + K).10^6$	$\frac{E_1 + E_2}{2}.10^6$
32,5	26,6	4,11	48,0	26,8	6,029	5,070
28,7	27,9	3,462	53,9	28,1	6,456	4,959
18,5	22,4	2,781	47,9	21,8	7,395	5,088
22,8	28,6	2,684	63,5	28,9	7,395	5,040
20,9	29,6	2,377	67,8	27,8	8,209	5,293
24,4	31,2	2,632	68,4	31,5	7,309	4,971

Stromrichtung	U	A	T
$B-A$	2,398	258,7	1829
	2,363	258,3	1810
$A-B$	2,511	254,4	1517
	2,455	250,0	1510
M	2,432	256,6	1667

Digitized by Google

Zweite Reihe. 14. Nov.
Widerstand des Apparates 426 Ohm. Temp. 16° R.

A_1	P_1	$(E_1+K).10^6$	A_2	P_2	$(E_2-K).10^6$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
80,0	32,1	8,407	20,4	33,2	2,073	5,240
76,3	32,8	7,847	26,8	32,9	2,748	5,298
64,6	32,0	6,810	36,0	32,5	3,737	5,274
59,3	31,3	6,391	37,1	31,5	3,973	5,182
56,0	31,8	5,940	40,3	32,2	4,222	5,081
52,2	30,6	5,754	39,6	30,9	4,323	5,039

Stromrichtung	U	A	T
$B-A$	2,148	254,8	1500
„	2,201	259,0	1502
$A-B$	2,196	261,0	1503
„	2,174	262,2	1508
M	2,180	259,3	1503

Dritte Reihe. 16. Nov.
Der Widerstand des Apparates 436 Ohm. Temp. 16° R.

A_1	P_1	$(K-E_1).10^6$	A_2	P_2	$(K+E_2).10^6$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
167,0	31,6	1,788	68,0	31,6	7,28	5,300
156,9	29,3	1,811	67,4	29,3	7,78	5,165
147,6	28,8	1,734	57,8	29,1	6,72	5,310
131,1	26,8	1,655	50,2	26,8	6,34	5,105
111,2	22,2	1,695	45,8	22,2	6,98	4,935
111,8	31,9	1,185	14,5	31,8	1,54	5,155

Stromrichtung	U	A	T
$B-A$	2,147	259,5	1520
„	2,147	258,7	1510
$A-B$	2,175	260,0	1513
„	2,139	261,4	1516
M	2,152	259,9	1515

Erste Reihe gibt: $\frac{U}{J} = 0{,}3923$; $\frac{V}{P} = 0{,}3800$.

Zweite „ „ $\frac{U}{J} = 0{,}3847$; $\frac{V}{P} = 0{,}3887$.

Dritte „ „ $\frac{U}{J} = 0{,}3780$; $\frac{V}{P} = 0{,}3869$.

Das Mittel ist: $\frac{U}{J} = 0{,}3850$; $\frac{V}{P} = 0{,}3852$.

Digitized by Google

Die Beobachtungen mit 1 Proc. Lösung erforderten besondere Vorsicht, weil sogar eine ganz kleine Erschütterung des Apparates das Galvanometer beunruhigte. Jene Störungen der Stromstärke verschwanden, sobald der Apparat einige Minuten in Ruhe gestanden hatte. Deshalb wurde jede Beobachtung der Strömungsströme erst vorgenommen, nachdem der hydrostatische Druck fünf Minuten lang gewirkt hatte. Bei der darauf folgenden Untersuchung mit 2 Proc. Lösung zeigte sich der genannte Uebelstand schon in geringerem Grade.

Die Polarisation hat sich sowohl bei 1 Proc. als bei 2 Proc. Lösung als unbedeutend erwiesen.

Für 2 Proc. Kupfervitriollösung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Widerstand des Apparates 268 Ohm. Temp. 15° R.

A_1	P_1	$(K+E_1).10^5$	A_2	P_2	$(K-E_2).10^5$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^5$
456,6	30,3	4,852	394,0	30,2	4,201	3,26
463,7	31,8	4,695	401,6	32,0	4,041	3,27
458,0	29,6	4,985	400,2	29,7	4,339	3,24
455,3	30,2	4,854	395,6	30,1	4,232	3,11
449,2	28,9	5,005	392,4	29,0	4,358	3,23
442,9	32,0	4,457	381,5	31,9	3,851	3,03
434,1	29,8	4,691	376,1	29,6	4,091	3,00

Stromrichtung	U	A	T
$B-A$	1,596	300,3	1515
"	1,596	303,6	1513
$A-B$	1,467	308,6	1519
M	1,553	304,2	1516

$$\frac{U}{J} = 2329\,; \quad \frac{V}{P} = 0{,}2371.$$

§ 4. Kadmiumsulfatlösung und Kadmiumelectroden.

Da Cadmium in Cadmiumsulfatlösung unpolarisirbar ist, habe ich auch unter Anwendung dieser Substanzen die Richtigkeit der Helmholtz-Lamb'schen Formel constatiren können.

Das Metall war zu einem 9 mm breiten Blechstreifen ausgewalzt. Die freie Fläche der hieraus geschnittenen Electroden war 90 mm lang. Die letztgenannten wurden mit Sand-

Digitized by Google

papier sorgfältig polirt und galvanoplastisch mit Cadmium überzogen.

Die Thonplatte war von 3,35 mm Dicke. Die Lösung hatte $^1/_2$ Proc. Salzgehalt.

Erste Reihe. 11. Dec.
Der Widerstand des Apparates 1070 Ohm. Temp. 16° R.

A_1	P_1	$(K+E_1).10^5$	A_2	P_2	$(K-E_2).10^6$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
155,3	24.0	2,570	57,6	23,9	9,57	8,07
148,0	22,4	2,624	56,5	22,5	9,97	8,13
157,8	25,3	2,477	47,8	25,4	7,47	8,65
146,3	23,9	2,431	48,8	24,0	8,07	8,12
141,5	22,5	2,497	50,2	22,6	8,82	8,07

Electrische Endosmose. Temp. 15° R.

Stromrichtung	U	A	T
$B-A$	1,362	149,8	906
$A-B$	1,205	155,9	930
M	1,284	152,9	918

Zweite Reihe. 12. Dec.
Widerstand im Apparat 1053 Ohm. Temp. 15° R.

A_1	P_1	$(K+E_1).10^5$	A_2	P_2	$(K+E_2).10^6$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
154,8	25,6	2,388	58,0	25,7	8,91	7,48
148,5	24,0	2,444	57,9	24,2	9,45	7,50
157,1	27,1	2,289	52,8	27,1	7,69	7,60
152,2	25,2	2,376	55,5	25,4	8,63	7,57
157,4	27,3	2,285	51,0	27,4	7,35	7,75
158,9	27,5	2,282	55,6	27,7	7,92	7,45

Temp. $16^1/_2$° R.

Stromrichtung	U	A	T
$A-B$	1,125	165,5	934
$B-A$	1,246	167,3	914
M	1,186	166,4	924

Erste Reihe gibt: $\frac{U}{J} = 0{,}6327$; $\frac{V}{P} = 0{,}6094$.

Zweite „ „ $\frac{U}{J} = 0{,}5318$; $\frac{V}{P} = 0{,}5666$.

Das Mittel: $\frac{U}{J} = 0{,}5823$; $\frac{V}{P} = 0{,}5880$.

Digitized by Google

Nachher wurde eine neue Thonplatte von der Dicke 3,3 mm eingesetzt. Bei einer Untersuchung mit 1 proc. Lösung wurden z. B. folgende Resultate erhalten:

Widerstand des Apparates 453 Ohm. Temp. 13° R.

A_1	P_1	$(E_1+K).10^6$	A_2	P_2	$(E_2-K).10^7$	$\frac{E_1+E_2}{2}.10^6$
26,4	39,8	2,241	10,6	39,8	9,00	1,571
25,4	38,8	2,212	10,1	39,0	8,75	1,543
25,6	40,0	2,162	11,7	40,2	9,83	1,573
24,9	39,8	2,114	11,1	39,7	9,45	1,529
24,7	39,7	2,102	11,6	39,6	9,90	1,546
22,1	39,0	1,915	12.7	39,2	10,95	1,505
21,0	38,9	1,824	13,5	38,9	11,73	1,498

Temp. $10^1/_2$° R.

Stromrichtung	U	A	T
$B—A$	0,761	209,1	2129
$A—B$	0,733	218,1	2094
M	0,747	213,6	2112

$$\frac{U}{J} = 0{,}1157; \quad \frac{N}{P} = 0{,}1153.$$

Die Uebereinstimmung ist also für die untersuchten Lösungen durchaus befriedigend.

Für destillirtes Wasser ist es mir nicht gelungen die Richtigkeit der Helmholtz-Lamb'schem Gleichung zu beweisen, obgleich ich die Bestätigung derselben sowohl durch Galvanometer- wie durch Electrometermessungen zu erzielen versuchte. Die dabei benutzten Electroden waren von Platin.

Zuletzt will ich eine interessante Erscheinung erwähnen, welche ich dann erst beobachtete, als der zur Hervorrufung der electrischen Fortführung benutzte Batteriestrom durch den mit $^1/_4$proc. Zinkvitriollösung gefüllten, mit amalgamirten Zinkelectroden versehenen Apparat geleitet wurde.

Sobald nämlich der Strom geschlossen ward, schied sich das Zink wie gewöhnlich bei verdünnter Lösung an der Kathode in Bäumen aus (vorzugsweise an den Stellen, wo die Amalgamirung am unvollständigsten war). Fast gleichzeitig wurden an denselben Stellen Blasen von Wasserstoff, auf Zersetzung des

Digitized by Google

Wassers deutend, beobachtet. Kurz danach bedeckte sich die Kathodenoberfläche mit einem weissgelben Ueberzug, welcher stellenweise sich loslöste, aufwärts stieg und sich im oberen Theile des Apparates ansammelte.

Zu gleicher Zeit zeigte sich die Stromstärke besonders unbeständig. Eine befriedigende Bestimmung der fortgeführten Flüssigkeitsmenge und der Stromstärke konnte daher nicht vorgenommen werden.

Der weissgelbe Stoff erwies sich als Zinkoxyd.

Um die Erscheinung genauer beobachten zu können, wurde von zwei mit $^1/_4$proc. Zinkvitriollösung gefüllten Gläsern das eine mit amalgamirten, das andere mit (vermittelst einer Glaskante) blankgeschabten Zinkelectroden versehen und beide Gläser nach einander in einen Stromkreis eingeschaltet. Von letzterem war das Galvanometer durch den früher benutzten Neusilberdraht mit dem Widerstande 0,2055 Ohm abgezweigt, die Batterie wiederum durch einen Widerstandskasten, um nach Belieben einen schwächeren oder stärkeren Strom durch die Beobachtungsgläser leiten zu können.

Bei einer so niedrigen Stromstärke, dass kein Zinkoxyd entstand, erhielt das ausfallende Zink mehr Haltbarkeit als bei grösserer Stromstärke. Wurde die Stromstärke allmählich gesteigert, so bekam man, obschon zuletzt der ganze Batteriestrom durch die Gläser geleitet war, gar keine Wasserzersetzung und keine Zinkoxydbildung.

Das Abschütteln der Zinkbüschel beförderte letztgenannte Erscheinung, weil dadurch das Ausfallen des Zinkes erschwert wurde.

Die Erscheinung trat sowohl an den blankgeschabten, als an den amalgamirten Zinkelectroden auf und zwar um so leichter, je blanker die Kathodenoberfläche war. Hatte diese einen galvanoplastischen Zinküberzug, so bekam man mit dem ganzen Batteriestrome keine Zinkoxydabscheidung, weil das ausfallende Zink sich dann leichter befestigen konnte, als an einer blanken Fläche. Aus derselben Ursache nahm die Zinkoxydbildung ab, sobald die Zinkbüschel an der Kathode zunahmen. Nach einiger Zeit hörte sogar infolge dessen die Zinkoxydbildung ganz auf, man brauchte aber nur, wenigstens

bei amalgamirten Electroden, die Kathode zu schütteln, um die Zinkoxydabscheidung wieder hervorzurufen.

Bei blankgeschabten Electroden mussten gewöhnlich die Kathoden mit Wasser abgespült und mit Fliesspapier abgerieben werden, um die Erscheinung von neuem hervorzurufen.

Der beobachtete Galvanometerausschlag hatte sein Maximum unmittelbar nach dem Schliessen des Stromes erreicht. Sobald die Kathode sich mit dem Zinkoxyd überzogen hatte, nahm die Stromstärke um $^1/_5$—$^1/_4$ ihres Initialwerthes ab, sowie sich aber Theile von der schlechtleitenden Zinkoxydschicht loslösten oder losgeschüttelt wurden, stieg die Stromstärke fast bis auf ihren ursprünglichen Werth, um gleich nachdem wieder abzunehmen.

An dem aufsteigenden Zinkoxyd hafteten stets Wasserstoffblasen. Sobald diese sich vom Zinkoxyd frei machten, sank dasselbe, bis der Boden des Glases allmählich mit Flocken davon bedeckt war.

Während die obengenannten Erscheinungen an der Kathode auftraten, blieb die Oberfläche der Anode blank. Es zeigte sich daselbst keine Gasentwickelung, wohl aber sank concentrirte Zinksulfatlösung nach unten.

Bei fortgesetzten Experimenten mit $^1/_8$ Proc. und $^1/_{16}$ Proc. Lösung wurde dann und wann an der Kathode nur das Ausfallen des Zinkes und die Zertheilung des Wassers, dagegen keine Zinkoxydbildung bemerkt. Gewöhnlich konnte sie indessen durch Erschüttern der Kathode hervorgerufen werden.

Um die Erscheinung zu concentriren und das Ausfallen des Zinkes zu verhindern, wurde die negative Electrode bis auf eine kleine Fläche mit Schellack bestrichen und letztere gut amalgamirt. Das in langen, feinen Fäden ausfallende Zink haftete an der Grenze des Schellacküberzuges und der amalgamirten Fläche. Fleckenweise wurden diese Fäden in das Zinkamalgam eingesogen und statt ihrer bildete sich Zinkoxyd.

Die Galvanometernadel zeigte sich die ganze Zeit unruhig und oscillirte ab und zu über einen Bogen von zehn Scalentheilen.

So viel ich weiss, sind die hier beschriebenen Erschei-

Digitized by Google

nungen früher nicht beobachtet. Joule [1]), der mehrere Beobachtungen anstellte über die Unregelmässigkeiten, welchen die Stromstärke eines durch eine Zersetzungszelle geleiteten galvanischen Stromes unter gewissen Bedingungen unterworfen ist, erwähnt jedoch eine Erscheinung, welche ein wenig an die von mir beobachtete erinnert.

Er benutzte ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes, durch eine Membran in zwei Abtheilungen getheiltes Gefäss. In jede Abtheilung wurde eine Electrode eingetaucht. Bei einem Versuch benutzte er eine Kupferplatte als Kathode, während die Anode von amalgamirtem Zinke war. Wurde der Strom geschlossen, so gab das Galvanometer anfangs einen constanten Ausschlag, danach aber fing die Nadel an hin und her über einen Bogen von 10° zu schwingen. Als er nach der Ursache der Unruhe der Nadel zu forschen begann, bemerkte er an der Zinkelectrode eine Erscheinung, die er folgendermaassen beschreibt: „In Zwischenräumen von 1—2 Secunden überzog ein weisser Schleim, wie erstarrtes Silber, die Oberfläche des amalgamirten Zinks und verschwand dann plötzlich. Das Metall blieb glänzend zurück. Die Pulsationen waren offenbar mit diesen plötzlichen Aenderungen in der äusseren Erscheinung der Electrode gleichzeitig und die Nadel bekam jedesmal einen plötzlichen Antrieb, wenn die weisse Schicht plötzlich verschwand."

Die beiden Erscheinungen können augenscheinlich nicht dieselben Grundursachen haben, denn abgesehen davon, dass in dem einen Falle die Flüssigkeit aus Schwefelsäure, in dem anderen aber aus Zinkvitriollösung bestand, erscheint das eine Phänomen an der Anode, das andere an der Kathode. Joule nahm eine schnell gänzlich verschwindende Wolke wahr, ich dagegen eine Zinkoxydschicht, welche von dieser flüchtigen Eigenschaft sehr verschieden war.

Endlich habe ich das Joule'sche Experiment wiederholt, aber ohne Erfolg. Ich verwandte freilich in Gegensatz zu ihm chemisch reine Metalle als Electroden und chemisch reine Schwefelsäure als Electrolyte. Die Ursache der Joule'schen

1) Joule, Phil. Mag. (3) **24.** p. 106. 1843.

Digitized by Google

Erscheinung liegt deshalb wahrscheinlich in Verunreinigungen, sei es der Electroden, sei es der Electrolyte.

Die zu den oben berichteten Versuchen nöthigen Apparate hat Hr. Geheimrath Prof. G. Wiedemann mir gütigst zur Verfügung gestellt. Ich betrachte es als eine angenehme Pflicht, ihm meine Erkenntlichkeit sowohl hierfür, als für die mir von seiner Seite zu Theil gewordenen werthvollen Rathschläge und Belehrungen darzubringen.

Digitized by Google

IV. *Die Resonanzerscheinung und das Absorptionsvermögen der Metalle für die Energie electrischer Wellen; von V. Bjerknes.*

1. Bei dem Studium der schnellen electrischen Schwingungen ist man bis jetzt auf keine Erscheinung gestossen, bei der sich die individuellen Eigenschaften der Metalle deutlich geltend machten. Vielmehr ist kein Unterschied hervorgetreten, wo man einen solchen ursprünglich erwartet hat. In seiner ersten grundlegenden Abhandlung erwähnt Hr. Prof. Hertz einige Versuche, wo er im secundären Leiter theils grosse Widerstände, theils Eisendrähte eingeschaltet hat; diese Aenderungen hatten auf die Länge des secundären Funkens nur einen sehr kleinen, auf das Eintreten der Resonanz, d. h. auf die Schwingungsdauer, gar keinen Einfluss.[1]) Später zeigt er, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der electrischen Wellen dieselbe ist längs gutleitenden und schlechtleitenden, längs magnetischen und unmagnetischen Drähten.

Aus noch späteren Untersuchungen erhellt, dass bei diesen schnellen Vorgängen der Strom nicht in die Tiefe der Metallmasse hineindringt; die Metalle scheinen, wie in der Electrostatik, als passive Hohlräume aufzutreten, und man dürfte sich fragen, ob vielleicht hierdurch jedes Eingreifen der individuellen Eigenschaften der Metalle ausgeschlossen sei.

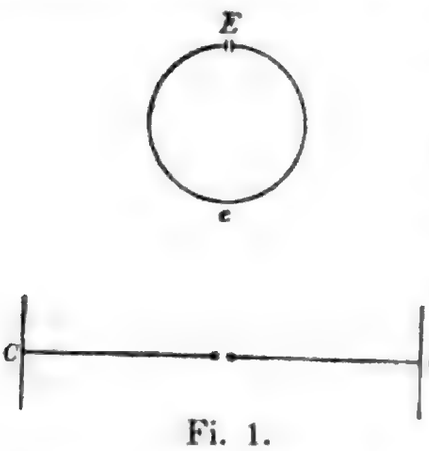
Ein solcher Schluss wäre indessen verfrüht, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird. Man braucht nämlich die obenerwähnte Resonanzerscheinung einfach nur nach einer anderen Methode — electrometrisch — zu beobachten, um die individuellen Eigenschaften der Metalle in deutlichster Weise hervortreten zu sehen. Den Vorgang, bei welchem sich die Verschiedenheiten zeigen, kann man am besten als eine Absorption electromagnetischer Energie in den Metallmassen bezeichnen, und diese Absorption verläuft um so schneller, je grösser der Widerstand und der Magnetismus des Metalles ist.

1) Hertz, Ausbreitung der electrischen Kraft p. 50.

Digitized by Google

2. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. CC' ist der primäre Leiter, bestehend aus zwei kreisförmigen Messingscheiben (30 cm Durchmesser) als Capacitäten und aus zwei Paar ineinander verschiebbaren Messingröhren als Leitung. Durch Ausziehen der Röhren konnte die Länge CC' zwischen 74 und 138 cm variirt werden. Die entsprechenden Schwingungsdauern wurden für drei Längen bestimmt durch electrometrische Messung der stehenden Wellen in sehr langen Drähten und für die übrigen Längen interpolirt.

Ee ist der secundäre Leiter, E das Electrometer. Als Leitung konnten sechs verschiedene Drähte eingeschaltet werden. Dieselben waren aus Kupfer, Messing, Neusilber, Platina, Nickel und Eisen, welche alle durch dasselbe Loch gezogen und somit sehr genau gleich dick waren. Die Länge der Drähte war 123 cm, der Durchmesser 0,5 mm; alle waren genau in derselben Weise kreisförmig ausgespannt. Es standen also sechs geometrisch congruente Secundärleiter zur Verfügung, deren einziger Unterschied in den verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Drähte bestand. Die möglicherweise eintretenden Unterschiede der Erscheinungen können somit nur auf die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der Metalle zurückgeführt werden.



Fi. 1.

3. Für sämmtliche sechs Secundärleiter wurde die Resonanzerscheinung untersucht, indem an jedem derselben die Electrometerausschläge bei fünf verschiedenen Längen des Primärleiters beobachtet wurden. Die entsprechenden fünf Schwingungsdauern sind in der ersten Zeile der folgenden Tabelle enthalten, wobei die des kupfernen Secundärleiters zur Einheit genommen ist. Beste Resonanz in diesem Secundärleiter trat ein, wenn die Länge des Primärleiters 101 cm betrug; dieser Länge, also der Schwingungsdauer 1, entsprach eine ganze (doppelte) Wellenlänge von 420 cm. Die übrigen Zeilen der Tabelle enthalten die Electrometerausschläge, bezogen auf den maximalen Ausschlag beim kupfernen Leiter als Einheit.

Digitized by Google

Tabelle I.

Schwingungsdauer	0,9	0,95	1	1,05	1,1
Kupfer	0,24	0,634	1,0	0,76	0,47
Messing	0,24	0,535	0,8	0,66	0,46
Neusilber	0,205	0,41	0,61	0,495	0,34
Platina	0,168	0,326	0,466	0,385	0,294
Nickel	0,087	0,176	0,275	0,248	0,191
Eisen	0,050	0,09	0,134	0,136	0,113

In Fig. 2 sind diese Resultate graphisch veranschaulicht, indem die Schwingungsdauern als Abscissen, die Electrometerausschläge als Ordinaten aufgetragen sind. Messing und Neusilber sind durch *M* und *N* bezeichnet, die übrigen Metalle durch ihre chemischen Zeichen.

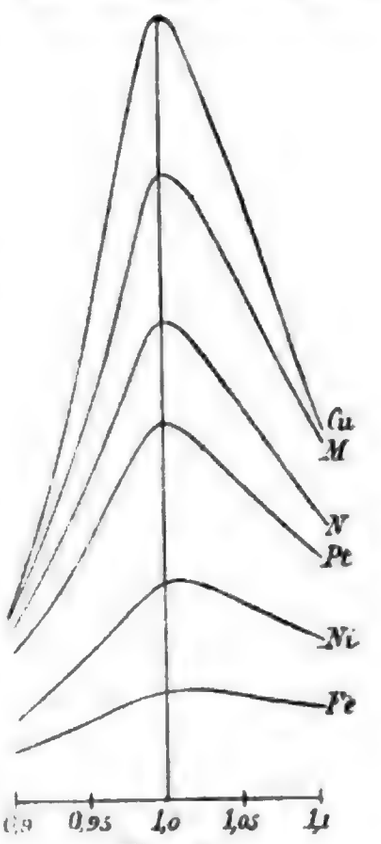


Fig. 2.

4. Ein Blick auf diese Curven überzeugt uns sofort, dass sich die verschiedenen Metalle den electrischen Schwingungen gegenüber sehr verschieden verhalten. Es fragt sich, wie man dieses Resultat mit dem obenerwähnten Hertz'schen Resultate vereinigen kann. Denn auf Beobachtungsfehler lassen sich so grosse Abweichungen nicht zurückführen.

Der secundäre Funke misst den grössten Potentialunterschied, welcher während des Verlaufes der Schwingungen zwischen den Polen des secundären Kreises auftritt. Der Electrometerausschlag dagegen misst eine Summenwirkung sämmtlicher Schwingungen. Nach den Hertz'schen Funkenmessungen müssen also die Schwingungen in allen Secundärkreisen sehr genau dasselbe Maximum erreichen. Da aber die Electrometerausschläge nicht gleich sind, muss man annehmen, dass die Anzahl der Schwingungen in den verschiedenen Secundärkreisen verschieden ist. Mit anderen Worten, die verschiedenen Secundärleiter müssen eine sehr verschiedene Dämpfung haben.

Dass diese Erklärung auch in quantitativer Hinsicht mit genügender Genauigkeit zutrifft, davon kann man sich leicht

Digitized by Google

überzeugen, wenn man einige Beispiele durchführt. Ich verweise hier auf die Fig. 10 a und b meiner Abhandlung über die Dämpfung schneller electrischer Schwingungen.[1]) Führt man hier verschiedene Werthe für das logarithmische Decrement der secundären Schwingungen ein, so zeigt sich, dass das grösste Maximum nur verhältnissmässig wenig schwankt, während die Anzahl der noch merkbaren Schwingungen sich bedeutend verändert.

5. Dass die Ursache in der Dämpfung und nur in der Dämpfung zu suchen ist, kann man auch in anderer Weise wahrscheinlich machen. Von der Seite des primären Leiters her wird allen Secundärleitern dasselbe Energiequantum geboten unter möglichst genau denselben Vorbedingungen. Es scheint dann sehr wahrscheinlich, dass sämmtliche Secundärleiter gleichviel Energie auffangen und dass der Unterschied erst beim Absterben der aufgefangenen Energie eintritt.

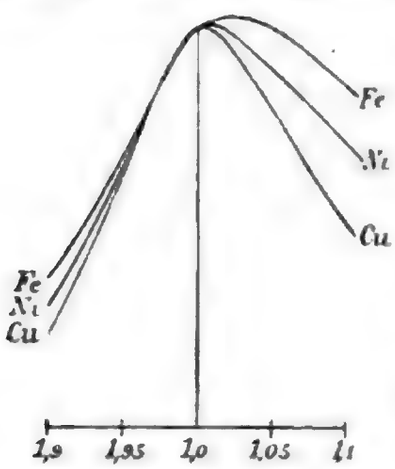


Fig. 3.

Endlich enthalten die Curven der Fig. 2 selbst eine Andeutung, dass ein Unterschied der Dämpfung vorliegt. Reducirt man dieselben für einen bestimmten Abscissenwerth, z. B. für den Werth 1, auf dieselbe Höhe, so erhält man die Fig. 3, wo der Einfachheit halber nur drei Curven gezeichnet sind. Wie man hier sieht, werden die Curven vom Kupfer bis zum Eisen allmählich stumpfer, und dies deutet auf eine zunehmende Dämpfung. Bei einer späteren Gelegenheit werde ich die Formeln entwickeln, wonach man aus den Curven der Fig. 3 und 2 die Dämpfung sämmtlicher Secundärleiter berechnen kann. Hier beschränken wir uns darauf, das qualitative Resultat anzugeben:

Die Metalle haben verschiedenes Vermögen electrische Schwingungen zu dämpfen.

6. Es sei noch eine Bemerkung in Bezug auf die Schwingungsdauer unserer Secundärleiter gemacht. In den Figuren 2 und 3 erscheinen die Maxima der Resonanzcurven für Eisen

1) Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 74. 1891.

Digitized by Google

und Nickel etwas nach rechts verschoben. Es mag dies eine etwas grössere Schwingungsdauer andeuten. Zu bemerken ist indessen, dass bei grosser Dämpfung auch eine solche Verschiebung des Maximums eintritt, sodass höchste Resonanz nicht mehr genau gleicher Schwingungsdauer der beiden Leiter entspricht. Auf welche Ursache die hier vorliegende Verschiebung zurückzuführen sei, kann erst eine quantitative Untersuchung entscheiden. Aber jedenfalls kann die mögliche Aenderung der Schwingungsdauer nicht ein paar Procent übersteigen.

Bekanntlich erwartete man ursprünglich einen bedeutenden Einfluss des Magnetismus auf die Schwingungsdauer. Als ein solcher sich nicht zeigte, sprach Hr. Prof. Hertz die Vermuthung aus, dass der Magnetismus des Eisens diesen schnellen Schwingungen nicht folgen könne. Später hat Stefan darauf hingewiesen. dass die magnetische Kraft, ebenso wenig wie die electrische, in die Tiefe der Metalle hineindringt. Diese Erklärung ist offenbar an sich genügend, aber sie lässt es unentschieden, ob der Magnetismus mitzufolgen vermag oder nicht. Diese Frage wird im Folgenden sofort beantwortet werden.

7. Es frägt sich jetzt, auf welche physikalischen Eigenschaften der Metalle das Dämpfungsvermögen zurückzuführen sei. Man sucht sofort die Ursache in dem verschiedenen specifischen Widerstand. Die Ströme dringen immer etwas — wenn auch sehr wenig — in die Metallmasse hinein. und die Möglichkeit einer verschieden schnellen Entwickelung Joule'scher Wärme, und entsprechend verschieden schnellen Absterbens der electromagnetischen Energie ist damit gegeben.

Um diese Hypothesen zu prüfen, habe ich den Widerstand sämmtlicher Drähte gemessen. Es ergab sich:

Tabelle II.

	Kupfer	Messing	Nickel	Eisen	Neusilber	Platina	
Widerstand	0,12	0,53	0,83	0,85	1,4	4,0	Ohm

Digitized by Google

Da die Drähte dieselbe Länge und denselben Durchmesser hatten, sind diese Zahlen den specifischen Widerständen proportional.

In der Fig. 4 sind die Widerstände als Abscissen, die entsprechenden Electrometerausschläge bei der Schwingungsdauer als Eins Ordinaten aufgetragen.

Es liegen, wie man hier sieht, die vier unmagnetischen Metalle Kupfer, Messing, Neusilber und Platina auf einer glatt verlaufenden Curve. Zunahme des specifischen Widerstandes hat gleichmässiges Abnehmen des Electrometerauschlages zur Folge, was nach dem Vorhergehenden auf eine Zunahme der Dämpfung deutet.

Dagegen fallen die magnetischen Metalle Nickel und Eisen ganz ausserhalb der Curve. Der Messing-, Nickel- und Eisendraht haben, roh gerechnet, denselben Widerstand. Ordnen wir diese Metalle nach dem Magnetismus, indem wir den des Messings gleich eins setzen, so zeigt sich mit zunehmendem Magnetismus eine Abnahme der Electrometerausschläge und folglich eine Zunahme der Dämpfung.

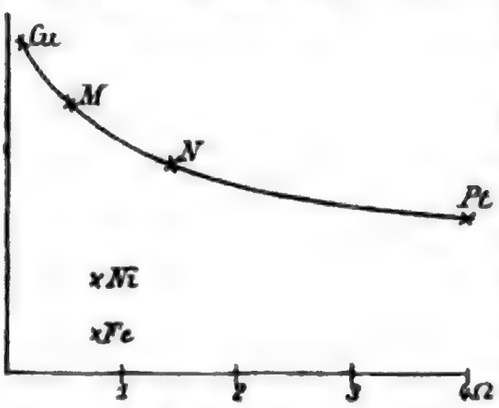


Fig. 4.

Es steht also folgendes Resultat fest:

Das Vermögen der Metalle, electrische Schwingungen zu dämpfen, nimmt mit Widerstand und Magnetismus zu.

8. Die Zunahme der Dämpfung mit dem Widerstand erwarteten wir schon. Das starke Eingreifen des Magnetismus mag dagegen überraschen.

Die Vermuthung des Hrn. Professor Hertz über die Unfähigkeit des Magnetismus des Metalls bei diesen schnellen Schwingungen mitzufolgen, scheint also nicht zuzutreffen. Denn jedes Eingreifen des Magnetismus wäre dann wohl unmöglich.

Vielmehr müssen wir annehmen, dass in einer dünnen Oberflächenschicht ein heftiges Magnetisiren und Ummagnetisiren stattfindet, und dieses kann in zweierlei Weise die Dämpfung vergrössern. Denn einerseits ist es bekannt, dass beim Ummagnetisiren immer ein Energieverlust Statt findet,

Digitized by Google

eine Erscheinung, welche man als Hysteresis bezeichnet hat. Andererseits zeigen die theoretischen Arbeiten von Lord Rayleigh[1]) und Stefan[2]), dass eben dieses Ummagnetisiren die tieferen Theile gegen das Eindringen des Stromes schützt, so dass der Strom in magnetischen Metallen auf noch dünnere Oberflächenschichten beschränkt wird, als in den ummagnetischen. Erst eine quantitative Untersuchung kann entscheiden, welches die Hauptursache ist. Halten wir uns an die letztere Erklärung, so ist das verschiedene Dämpfungsvermögen des Metalls immer durch die verschieden schnelle Entwickelung Joule'scher Wärme zu erklären, nur dass der Magnetismus als secundäre Ursache die Entwickelung Joule'scher Wärme befördert.

Wie auch die schliessliche Erklärung ausfallen möge, jedenfalls ist gezeigt, dass der magnetische Zustand des Eisens den Schwingungen, wenigstens theilweise, folgt und *dass es also möglich ist, den Magnetismus von Eisen und Nickel 100 Millionen mal in der Secunde umzukehren.*

9. Betrachten wir zum Schluss die oben beschriebenen Erscheinungen von einem allgemeinen Standpunkte aus, als das, was zuletzt jede electrodynamische Erscheinung ist, nämlich als eine Wanderung und Umsetzung der electromagnetischen Energie.

Die Energie liegt im Anfangsaugenblicke in electrostatischer Form vor; diese Energie erfüllt den ganzen Raum, aber sie tritt doch gewissermaassen als an den primären Leiter gebunden auf. Denn einerseits ist sie in der nächsten Umgebung des primären Leiters am stärksten concentrirt; andererseits muss beim primären Leiter die Auslösung eintreten, wodurch die Energie in Bewegung kommt. Der primäre Funke bewirkt diese Auslösung, und die Energie bewegt sich in der Form von electromagnetischen Wellen in den Raum hinaus.

Der secundäre Leiter ist im Anfangszustande durch Influenz polarisirt, und besitzt insofern etwas Energie. Jetzt fängt er aber von den vorüberziehenden Wellen grössere Energiemengen auf und kommt in electrische Schwingungen. Es ist

1) Rayleigh, Phil. Mag. **21.** p. 381. 1886.
2) Stefan, Wied. Ann. **41.** p. 400. 1890.

Digitized by Google

immer zu bemerken, dass die Energie, solange sie in electromagnetischer Form vorliegt, sich im Dielectricum befindet, aber doch am stärksten in der Nähe der Metalle concentrirt, wobei der Ausdruck „die aufgefangene Energie", wenn auch etwas unbestimmt, doch bei qualitativen Ueberlegungen zulässig erscheint.

Die aufgefangene Energie kann nun auf zwei Wegen wieder verschwinden. Denn einerseits müssen wir, wie vom primären Leiter, eine wellenförmige Ausstrahlung annehmen. Andererseits findet im stromtragenden Drahte eine Wärmeentwickelung statt, und diese kann nur dadurch zu Stande kommen, dass electromagnetische Energie vom Dielectricum ins Metall hineingezogen wird. Diese Absorption ist es, welche nach dem Vorhergehenden verschieden schnell vor sich geht, und wir können unser Hauptresultat in folgenden Worte aussprechen:

Die Metalle haben ein verschieden starkes Absorptionsvermögen für die Energie electrischer Wellen. Die Schnelligkeit der Absorption nimmt mit dem Widerstand und dem Magnetismus des Metalles zu.

Christiania. Physik. Inst. der Universität, 2. Juli 1892.

Digitized by Google

V. *Zur objectiven Darstellung der Hertz'schen Versuche über Strahlen electrischer Kraft; von L. Zehnder.*

1. Die kleinen Fünkchen, welche Hr. Hertz bei seinen Versuchen über Strahlen electrischer Kraft im secundären Leiter erhalten hat, eignen sich nicht ohne weiteres zur objectiven Darstellung, weil sie ausserordentlich lichtschwach sind. Zwar gelingt es leicht, bei ungefähr 6 m Abstand beider Focallinien der Spiegel secundäre Funkenlängen von $^1/_7$ bis $^1/_8$ mm Länge zu erhalten und solche Funken lassen sich im verdunkelten Raume noch auf eine Entfernung von 3 m wahrnehmen; dieselben können indessen gleichzeitig doch nur einer sehr beschränkten Personenzahl gezeigt werden. Es sind deshalb andere Mittel angewandt worden, um dem Zwecke der objectiven Darstellung näher zu kommen. So hat Hr. Ritter [1]) durch die secundären Funken Froschschenkel in Zuckungen versetzt; Hr. Boltzmann [2]) hat die durch die kleinen Fünkchen bewirkte Leitungsfähigkeit der Funkenstrecke benutzt, um ein mit der einen secundären Leiterhälfte verbundenes Electroscop durch eine zu der anderen Leiterhälfte führende Trockensäule zu laden; und jüngst veröffentlichten die Hrn. Lucas und Garrett [3]) einen Funkensucher für Hertz'sche Resonatoren, bei dem durch die secundären Funken Knallgasexplosionen eingeleitet werden, welche Methode sich möglicherweise auch für die Spiegelversuche eignet. Sodann lassen sich unter Anderen die bekannten Messmethoden mit dem Bolometer der Hrn. Paalzow und Rubens, mit den Thermoelementen des Hrn. Klemenčič, die von Hrn. Hagenbach und mir [4]) beobachteten Wirkungen der in den secundären Leitern auftretenden electrischen Ladungen auf das Electrometer und das Galvanometer in bequemer Weise objectiv einem grösseren Auditorium darstellen.

1) Ritter, Wied. Ann. **40.** p. 53. 1890.
2) Boltzmann, Wied. Ann. **40.** p. 399. 1890.
3) Lucas und Garrett, Phil. Mag. (5) **33.** p. 299. 1892.
4) Hagenbach und Zehnder, Wied. Ann. **43.** p. 610. 1891.

Digitized by Google

Auf Anregung von Hrn. Prof. Warburg habe ich nun die feinen Funken noch dadurch in grösserem Umkreise wahrnehmbar zu machen gesucht, dass ich durch dieselben die Entladung eines Accumulators hoher Spannung in Geissler'schen Röhren einleitete [1]). Die brillante Erscheinung, welche dabei durch das Aufleuchten eines hellen geschichteten Lichtbündels in der Focallinie des secundären Spiegels während des primären Funkenspiels sich darbietet, ist wohl mehr als eine andere der oben genannten Methoden objectiver Darstellung geeignet, die Versuche mit den Hertz'schen Strahlen electrischer Kraft anschaulich vor Augen zu führen. Ich möchte mir deshalb gestatten, meine Versuchsanordnung, welche ich schon im vergangenen Monat März verschiedenen Physikern vorgewiesen hatte, hier etwas eingehender zu beschreiben.

2. Zu meinen Versuchen verwendete ich Hertz'sche Spiegel mit ihren primären resp. secundären Leitern in der von Hrn. Hertz angegebenen Anordnung; mein secundärer Leiter bestand aus zwei Messingblechen von je 50 cm Länge, 5 cm Breite und 0,1 cm Dicke. Die secundäre Spule meines von 4 Accumulatoren bedienten Ruhmkorff hatte 18 cm Durchmesser, 37 cm Länge, und lieferte sehr wirksame Funken von etwa 0,7 cm Länge [2]), wenn die Unterbrechungen durch den

---

1) Vgl. Hertz, Ausbreitung der electr. Kraft, Leipzig 1892. p. 289 Anm. 11, wo Hr. Hertz über Versuche berichtet, bei denen er durch ultraviolettes Licht Entladungen eines Hochspannungsaccumulators durch eine sehr kleine Funkenstrecke in der Luft eingeleitet hat.

2) Nach zahlreichen Versuchen in Basel und Freiburg kam ich zu der Ueberzeugung, dass ein grosser Wasserdampfgehalt der Luft das Zustandekommen von schönen secundären Funken sehr beeinträchtige. Wahrscheinlich würde man mit den Funken des Ruhmkorff oft viel grössere Wirkungen erzielen, wenn man diesen ganzen Apparat nach Art der sogenannten Oeltransformatoren umconstruirte, also die beiden Spulen ganz in gut isolirendes Oel versenkte, wie man überhaupt die Oelisolirung, welche sich in der Technik so vorzüglich bewährt hat, für wissenschaftliche Apparate, bei denen es sich um die Erhaltung grosser Potentialdifferenzen handelt, meiner Meinung nach mehr zur Anwendung bringen könnte, durch Anordnung von Oelcanälen an Isolationsstützen (Fig. 1a), an den Glasgefässen der Leydnerflaschen (Fig. 1b) etc.

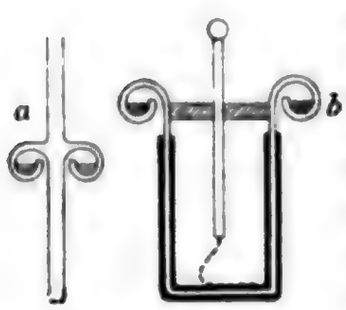


Fig. 1.

Digitized by Google

sehr schnell gehenden Deprez-Interruptor besorgt wurden. An diesem Interruptor liess ich die Platinstifte, welche den Contact bewirken, 0,5 cm dick ausführen [1]), und dennoch erhitzt sich derselbe bei längerem Arbeiten und brennt mit der Zeit unregelmässig ab, wodurch die Regelmässigkeit der wirksamen primären Funken sehr beeinträchtigt wird; diesem Uebelstand glaubte ich nicht ohne Erfolg dadurch zu begegnen, dass ich während der Dauer der Versuche vermittels einer Wasserluftpumpe einen abkühlenden Luftstrom gegen die Contactstelle dieses Interruptors richtete. Endlich vermied ich, um an den Electroden der Funkenstrecke meines secundären Leiters möglichst grosse Potentialdifferenzen zu erhalten, nicht nur am Inductorium selbst und am primären Leiter, sondern auch am secundären Leiter Spitzen und scharfe Kanten; die secundären Leiterhälften verband ich durch gleich lange Drähte mit den beiden ganz gleich beschaffenen Electroden meiner secundären Funkenstrecke.

Sodann diente mir zu den meisten Versuchen eine Accumulatorenbatterie von 600 kleinen Planté'schen Secundärelementen [2]), deren Strom durch eine Jodcadmiumröhre von etwa 1 Mill. Ohm Widerstand so geschwächt werden konnte, dass er die Electroden der Geissler'schen Röhre nur wenig erhitzte und dass er überdies während vieler Stunden zu Beobachtungen vollkommen ausreichte.

Bevor ich indessen auf die definitiven Versuchsanordnungen zur Demonstration der Hertz'schen Spiegelversuche unter Benutzung solcher Accumulatoren näher eintrete, möchte ich einige Vorversuche erwähnen, welche mir nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

3. Den ersten erfolgreichen Versuch, eine Wirkung der electrischen Schwingungen im secundären Leiter auf die Entladungen in Geissler'schen Röhren zu erhalten, machte ich

---

1) Den von mir für die zu benutzenden Starkströme etwas abgeänderten Deprez-Interruptor lieferte Hr. Mechan. Fr. Klingelfuss in Basel.

2) Vgl. Warburg, Wied. Ann. **31.** p. 545. 1887. Der von mir benutzte Accumulator ist vor nahezu acht Jahren neu hergestellt worden und hat sich durch einige Reparaturen wieder in brauchbaren Zustand bringen lassen.

Digitized by Google

mit einer Anordnung nach nebenstehendem Schema, Fig. 2, in welcher *II II* die in der Focallinie des secundären Spiegels befindlichen Leiterhälften, Q_1 Q_2 zwei kleine Hg-Näpfchen, G_1 G_2 zwei etwa 4 cm weite Geissler'sche Röhren mit geringem Electrodenabstand, f die Hertz'sche secundäre Funkenstrecke und A den Accumulator bedeuten soll. Ich regulirte die secundäre Funkenstrecke f so, dass nach Ausschaltung des Accumulators Hertz'sche Funken übersprangen; dann nahm ich von den Accumulatorelementen eine so grosse Zahl, dass bei einer sehr geringen Vermehrung der Elementenzahl der Accumulatorenstrom die drei gemäss Fig. 2 in einen und denselben Stromkreis geschalteten Funkenstrecken $G_1 f G_2$ zugleich durchschlagen konnte. Leitete ich nun in f noch die Hertz'schen secundären Funken ein, so durchbrach der Strom des Accumulators jene drei hintereinander geschalteten Funkenstrecken, und die hellere Lichterscheinung in den Geissler'schen Röhren liess das Zustandekommen der secundären Funken in f erkennen.

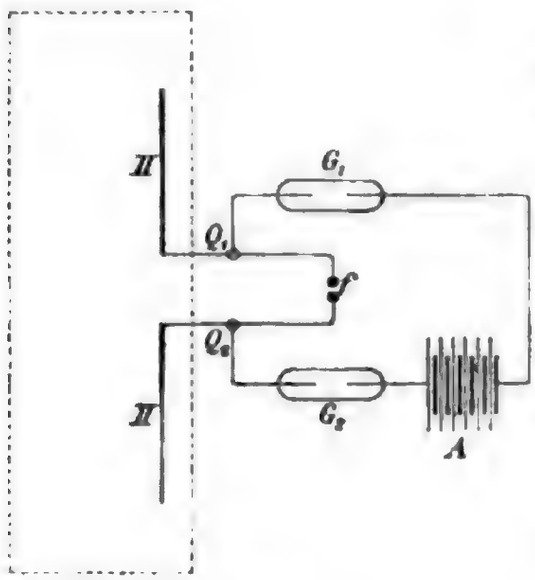


Fig. 2.

4. Nun verlegte ich die Funkenstrecke f selbt in die Geissler'sche Röhre. Zuerst pumpte ich unter fortwährender Beobachtung der secundären Funken eine Röhre, in welche die beiden Electroden der secundären Funkenstrecke eingekittet waren, mit einer Wasserluftpumpe allmählich aus; dabei schien die Lichtstärke der Funken mit zunehmender Luftverdünnung mehr und mehr abzunehmen, bei constant bleibender secundärer Funkenstrecke. Sodann ging ich zu stärkeren Verdünnungen von etwa 1 mm Hg-Druck über, indem ich mit einer von Hrn. C. Kramer in Freiburg i. Br. hergestellten und mir von demselben gütigst überlassenen Kahlbaum'schen Quecksilberluftpumpe evacuirte, welche Luftpumpe mir zu allen diesen Versuchen sehr gute Dienste leistete. Um vorerst möglichst kleine secundäre Funkenstrecken

Digitized by Google

in der Glasröhre zu erhalten, verwendete ich dicke an den Enden mit Platin belegte Kupferdrähte als Electroden und kittete dieselben mit Siegellack in die Röhre ein; die Länge jeder Electrode von der Kittstelle bis zu der Funkenstrecke betrug etwa 5 cm. Nachdem eine solche Röhre ausgepumpt war, erwärmte ich die Kittstellen und die Electrodendrähte vorsichtig, sodass keine Luft in die Röhre eintreten konnte, schob jene Drähte bis zur Berührung zusammen und liess dieselben nachher sich wieder abkühlen; dabei verkürzten sich die Drähte mehr als die Wandungen der Glasröhre und sie liessen infolge dessen zwischen ihren einander zugewandten Enden eine ausserordentlich kleine Funkenstrecke entstehen, welche der Abkühlung der Drähte entsprechend an Grösse zunahm, immer aber eine sehr geringe Länge behielt. Während dieser Abkühlung liess ich das secundäre Funkenspiel in der im luftverdünnten Raume befindlichen Funkenstrecke zu Stande kommen. So lange sich beide Electroden noch berührten, trat selbstverständlich keine Lichterscheinung auf; sobald aber eine sehr kleine Luftstrecke zwischen beiden Electroden sich befand, sah man helle Funken überspringen, welche sich dem Auge als kleine Lichtpunkte darboten, genau so wie Hertz'sche secundäre Funken im lufterfüllten Raume. Wurde nun bei fortschreitender Abkühlung der Drähte die Luftstrecke grösser und grösser, so gelangte man zu einem Punkte, an welchem das Funkenspiel unregelmässig wurde, vorübergehend aussetzte; im verdunkelten Raume trat dann eine Glimmlichterscheinung hervor, d. h. statt eines Lichtpunktes, wie bis dahin, nahm man jetzt ein die ganze Umgebung der Electroden erfüllendes gedämpftes Licht wahr, welches sich nach allen Seiten hin bis zu einem Abstand von mehreren Millimetern von den Electroden ausbreitete und welches eine Schicht von hellstem Lichte zunächst an der Oberfläche der Electroden erkennen liess, so dass die Electroden selbst vom Glimmlichte deutlich sich abhoben. Dieses Glimmlicht ist ohne Zweifel das bekannte Kathodenlicht, und es schien dasselbe bei meiner Versuchsanordnung an beiden Electroden nahezu symmetrisch zu sein; das Anodenlicht konnte man vermuthlich nicht erkennen, weil es bei dem äusserst geringen Abstande der Electroden sich auf einen entsprechend kleinen Raum beschränken musste und so-

Digitized by Google

mit neben dem heller leuchtenden Kathodenlichte völlig verschwand.

Von besonderer Merkwürdigkeit schien es mir zu sein, dass bei allmählicher Vergrösserung der Funkenstrecke jene hellen Funken *plötzlich* durch das Glimmlicht abgelöst wurden, ohne allmählichen Uebergang der einen in die andere Lichterscheinung, so zwar, dass bei einem und demselben äusserst kleinen Abstand der Electroden entweder der helle Funkenübergang oder das Glimmlicht, in rascher und unregelmässiger Aufeinanderfolge dem Auge sich darbot [1]); das Funkenspiel war dabei so hell, das Glimmlicht so charakteristisch, dass eine Verwechslung völlig ausgeschlossen ist. Dass diese beiden verschiedenen Lichterscheinungen in unregelmässiger Reihenfolge sich ablösen, lässt sich wohl durch die stets mehr oder weniger vorhandenen Unregelmässigkeiten der wirksamen primären Funken erklären. — Vergrösserte sich endlich durch Abkühlung der Drähte die Funkenstrecke noch mehr, so zeigte sich jenes Glimmlicht ausschliesslich, welches bei um so grösseren Abständen der Electroden bestehen bleibt, je näher die Hertz'schen Spiegel einander gestellt werden.

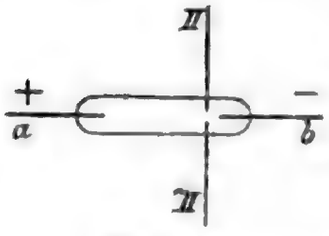


Fig. 3.

5. Nun stellte ich mir dem ursprünglichen Vorschlage von Hrn. Prof. Warburg gemäss eine Geissler'sche Röhre her, in welche ich ausser den für den starkgespannten Accumulatorenstrom in Aussicht genommenen Platinelectroden noch zwei Electroden für die Hertz'sche Funkenstrecke einkittete nach nebenstehendem Schema in Fig. 3, in welcher *II II* die mit den secundären Leiterhälften verbundenen Electroden der Hertz'schen Funkenstrecke, *a b* die für den Accumulatorenstrom bestimmten Electroden darstellen sollen. Die Hertz'sche Funkenstrecke brachte ich in die Nähe der Kathode, weil der Kathodenwiderstand der Luftstrecke bekanntlich bedeutend grösser als der Anodenwiderstand ist, so dass man hoffen konnte,

1) Vgl. Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 1. 1869; E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 756. 1883. In Uebereinstimmung mit Hrn. Hittorf fand Hr. E. Wiedemann den Widerstand, welcher der Glimmlichtentladung in evacuirten Röhren entgegengesetzt wird, zunehmend, wenn die beiden Electroden einander bis auf sehr kleine Abstände genähert werden.

Digitized by Google

nach Durchbrechen der Luftstrecke in unmittelbarer Nähe der Kathode durch die Hertz'schen secundären Funken werde der Gesammtwiderstand der Luftstrecke bedeutend vermindert. Nun variirte ich die Anzahl der Secundärelemente solange, bis der Accumulatorenstrom nahezu, nämlich bei der geringsten Vermehrung der Elementenzahl, zwischen *a* und *b* überging, leitete das secundäre Funkenspiel ein und erhielt dadurch gleichzeitiges Einleiten des Accumulatorenstromes, welcher bestehen blieb, bis ich den betreffenden Stromkreis unterbrach. — Auch bei dieser Geissler-Röhre schob ich nach vorsichtigem Erwärmen in oben (§ 4) angegebener Weise die Electroden der Hertz'schen secundären Funkenstrecke bis zur Berührung zusammen, sodass durch die Abkühlung der Drähte minimale langsam wachsende Funkenstrecken zwischen denselben entstehen mussten. Liess ich dann, nach richtiger Einstellung des Accumulators, das secundäre Funkenspiel zu Stande kommen, so beobachtete ich bei den kleinstmöglichen secundären Funkenstrecken helle Hertz'sche Funken in denselben, wie § 4 angegeben; diese Funken leiteten aber den Accumulatorenstrom nicht ein. Hatte sich dagegen die Funkenstrecke so stark erweitert, dass die Glimmlichterscheinung eintrat, so kam dadurch die Accumulatorenentladung zu Stande. Also nur die *Glimmlicht*-Entladung ist es, welche den Widerstand der Luftstrecke genügend zu vermindern vermag, sodass die Accumulatorenentladung eingeleitet werden kann; infolgedessen dürfen die Electroden der Hertz'schen Funkenstrecke einander nicht so nahe stehen, dass helle Funken statt des Glimmlichtes auftreten, sie dürfen aber andererseits auch nicht so weit voneinander abstehen, dass das Glimmlicht sich zwischen ihnen gar nicht mehr zu bilden vermag.

6. Die Regulirung der an den Electroden der Geissler-Röhre auftretenden Potentialdifferenz durch Variiren der Secundärelementenzahl war nicht bequem; deshalb suchte ich durch andere Anordnungen dieses Reguliren zu umgehen. Ich stellte mir Röhren her mit mehreren Electroden für die Accumulatorenentladung, in verschiedenen Abständen. Beispielsweise erhielt ich gute Resultate mit einer Röhre von nebenstehender Construction, Fig. 4; *a b c d* sind vier in das Glas eingeschmolzene Electroden, *b c* wählte ich als Anoden

Digitized by Google

für die Accumulatorenentladung und verband dieselben durch einen Draht miteinander. *a d* waren Kathoden und konnten durch ein Hg-Näpfchen *Q* ebenfalls metallisch verbunden werden. Der Abstand der Electroden *a b* war grösser als derjenige von *c d*, aber doch nur so gross, dass der Accumulatorenstrom ohne äussere Beeinflussung auch zwischen jenen Electroden *a b* zu Stande kam; zwischen den Electroden *c* und *d* befand sich die Hertz'sche Funkenstrecke *f* (in der Zeichnung senkrecht zur Tafel gedacht) sehr nahe der Kathode *d*, im Uebrigen der vorigen Figur analog angeordnet.

Hierauf verband ich *a* und *b* mit den Polen der Accumulatorenbatterie durch Eintauchen des zu *a* führenden Leitungsdrahtes in das Hg-Näpfchen *Q*, und erhielt dadurch die Glimmentladung zwischen *a b*. Stellte ich nun durch Eintauchen des anderen zu *d* führenden Leitungsdrahtes in das Hg-Näpfchen auch die Verbindung der beiden Kathoden *a* und *d* her, so blieb, wenn die Accumulatorenentladung nicht eine intermittirende war, dieselbe doch zwischen den Electroden *a b* bestehen. Sobald ich aber Hertz'sche Funken in der Funkenstrecke *f* entstehen liess, sprang die Entladung auf die einander näher stehenden Electroden *c d* über. Umhüllte ich also den oberen Theil des Rohres, sodass die Entladung zwischen *a b* schon in geringen Entfernungen nicht mehr sichtbar war, nur diejenige zwischen *c d*, so wurde die Röhre durch auftretende Hertz'sche Funken momentan zum Aufleuchten gebracht. Eine solche Röhre verwendete ich zu vielfachen Versuchen, bis sie unbrauchbar wurde, dadurch nämlich, dass die längere Funkenstrecke *a b* dem Durchgang des Accumulatorenstromes einen geringeren Widerstand entgegensetzte, als die kürzere *c d*.[1])

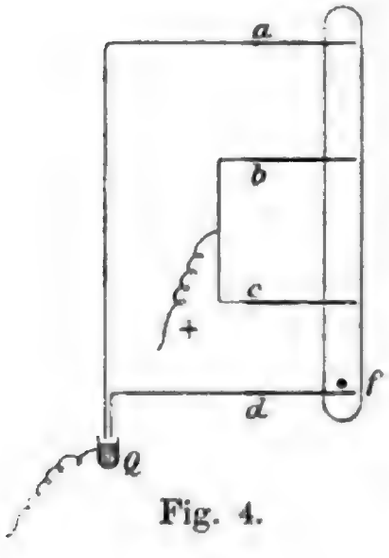


Fig. 4.

7. Während ich bisher alle Versuche mit hinter dem se-

1) Erst später wurde ich auf das Mittel geführt, ein solches Unbrauchbarwerden der Röhren zu verhindern (§ 8).

Digitized by Google

cundären Spiegel aufgestellten Versuchsröhren vorgenommen hatte, verlegte ich nun diese in die Focallinie des secundären Spiegels, sodass das Lichtbündel der Accumulatorenentladung in der Focallinie selbst zu Stande kam.

Als die eben beschriebene Röhre für die erwähnten Versuche nicht mehr tauglich war, führte ich einige andere Versuche in der Weise mit derselben aus, dass ich auch die Electroden *a d* bleibend miteinander verband und mit einer Potentialdifferenz des Accumulators operirte, die weder in *a b* noch in *c d* eine Entladung entstehen liess. Durch die Hertz'schen Funken wurde nun wieder die Entladung eingeleitet, allein ich beobachtete, dass die Funkenstrecke *a b* schneller aufleuchtete als *c d*, obwohl jene Funken unmittelbar an *d* entstanden. Vermuthlich waren es also bei diesem Versuche nicht die secundären Funken in *f*, welche die Accumulatorenentladung auslösten. Und in der That blieb die Erscheinung die nämliche, als ich zuerst eine Hälfte, dann auch die zweite Hälfte des secundären Leiters aus der Focallinie des secundären Spiegels entfernte und damit die Funkenstrecke in *f* völlig wirkungslos machte. Offenbar waren jetzt die electrischen Schwingungen in den Zuleitungsdrähten, welche nicht völlig horizontal (d. h. nicht senkrecht zu der verticalen Schwingungsrichtung) gespannt waren, Ursache der Einleitung der Accumulatorenentladung. Spannte ich die Drähte vollkommen horizontal, so blieb die Erscheinung aus, zeigte sich aber wieder, wenn ich einen ⊔-förmig gebogenen Draht mit einer Electrode *a* oder b in Verbindung brachte. Dabei schienen mir die Dimensionen des angehängten Drahtes für das Gelingen solcher Versuche durchaus nicht gleichgültig zu sein; ich habe aber die Erscheinung nicht weiter verfolgt.

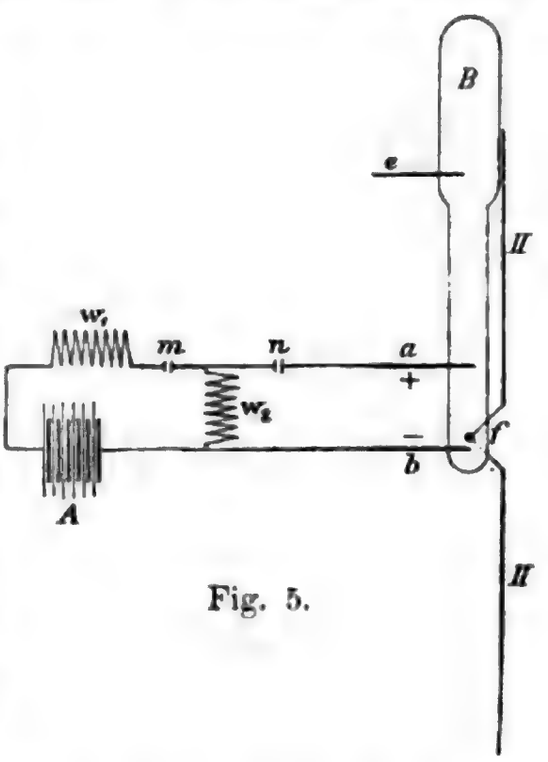


Fig. 5.

8. Zahlreiche Beobachtungen machte ich mit der in Fig. 5

Digitized by Google

angegebenen definitiven Versuchsanordnung, in welcher A den Accumulator, w_1 und w_2 zwei grosse Widerstände, m und n Unterbrecher, und *II II* die secundären Leiterhälften darstellen; auf letzteren war die ebenfalls eingezeichnete Versuchsröhre festgebunden, deren Electroden a b für die Accumulatorenentladung dienten. Die verwendeten Röhren hatten einen inneren Durchmesser von 0,8 cm, ihre Electroden a b einen Abstand von 5 cm. Unmittelbar neben der Electrode b, welche ich meistens als Kathode für die Accumulatorenentladung wählte, befanden sich die beiden symmetrisch zu b angeordneten Electroden der Funkenstrecke meines mit diesen Electroden durch kurze Drähte verbundenen secundären Leiters. In der Figur sind diese Electroden durch f dargestellt und senkrecht zu der Zeichnungsebene gedacht; ihren Abstand schätze ich in zweien meiner Versuchsröhren auf etwa $^1/_{50}$ mm, und 165 bez. 215 von meinen Planté'schen Secundärelementen waren im Stande, zwischen jenen einander so nahen Electroden die Glimmentladung hervorzubringen. Um den Widerstand der Funkenstrecken dieser Versuchsröhren geringer zu machen, stellte ich deren sämmtliche Electroden aus dicken Aluminiumdrähten (0,2 cm) her, in die ich vor der Stichflamme der Glasbläserlampe dünne Platindrähte (0,03 cm) einschmolz.

Nach den Erfahrungen von Hrn. Prof. Warburg behält der Widerstand der Funkenstrecken solcher evacuirter Röhren einen für lange Zeit constanten Werth, wenn man durch electrolytische Einführung von metallischem Natrium die letzten Sauerstoffreste aus den Röhren entfernt.[1]) Deshalb versah ich meine Röhren mit einer passenden Erweiterung B (Fig. 5), mit eingeschmolzener Electrode e, tauchte nach dem Auspumpen derselben bis auf etwa 0,15 cm Hg ihr Ende B in auf 300° erwärmtes Natriumamalgam und leitete den Strom meines Accumulators in der Richtung vom Natriumamalgam zur Electrode e durch die Glaswandung der Röhre hindurch; das auf diese Weise in das Röhreninnere gelangende metallische Natrium riss den dort befindlichen Sauerstoff der Luft an sich, wodurch der Druck im Innern der Röhren auf etwa 0,12 cm Hg sank.[2])

1) Warburg, Wied. Ann. **40.** p. 1. 1890.

2) Die von mir hier beschriebenen zu allen diesen Versuchen dienenden Röhren können fertig evacuirt mit electrolytisch eingeführtem

Digitized by Google

Bacteriology of Water.—Water is a common source of infection, and the bacteriological examination of water is of great importance. Water may contain pathogenic bacteria, such as those of typhoid fever, cholera, dysentery, and tuberculosis. It may also contain saprophytic bacteria, which are not harmful in themselves, but which indicate that the water is contaminated with sewage. The presence of large numbers of saprophytic bacteria in water is evidence that it is unfit for drinking purposes.

The bacteriological examination of water includes the following:

1. **Total bacterial count** — the number of bacteria per cubic centimetre.
2. **Presence of *Bacillus coli*** — a normal inhabitant of the intestine; its presence in water indicates sewage contamination.
3. **Presence of pathogenic organisms** — such as *Vibrio cholerae*, *Salmonella typhi*, and *Mycobacterium tuberculosis*.

The standard method for detecting *Bacillus coli* is the **fermentation tube test**. A measured quantity of water is added to a tube containing a fermentable sugar (usually lactose) and a suitable medium. The tube is incubated at 37°C for 48 hours. If gas is produced, the test is presumptive for *B. coli*. Confirmation is obtained by subculturing on solid media and identifying the organism.

The **most probable number (MPN)** method is used to estimate the number of *B. coli* when it is present in small numbers. Several tubes are inoculated with decreasing volumes of water, and the MPN is calculated from the pattern of positive and negative tubes.

Sterilization and Disinfection.—**Sterilization** is the complete destruction of all living organisms, including spores. **Disinfection** is the destruction of pathogenic organisms. **Antiseptics** are substances that prevent the growth of bacteria without necessarily killing them.

Physical methods of sterilization include:

- **Moist heat** — boiling at 100°C for 10 minutes kills most vegetative bacteria; spores may require repeated boiling on successive days (intermittent sterilization).
- **Steam under pressure** (autoclave) — 121°C for 15 minutes at 15 lb/in² pressure.
- **Dry heat** — hot-air oven at 160°C for 1 hour.
- **Filtration** — through a bacterial filter (e.g. Seitz, Berkefeld, or Chamberland) removes bacteria but not viruses.
- **Ultraviolet radiation** — effective for surface sterilization.

Chemical disinfectants include phenol, chlorine, formaldehyde, and alcohol. The **phenol coefficient** is used to compare the strength of a disinfectant with that of phenol.

9. Mit der hier beschriebenen Versuchsanordnung habe ich die Hertz'schen Spiegelversuche vielfach objectiv mit bestem Erfolge demonstrirt, unter Anwendung von Spiegelabständen bis zu 8 m (Mai 1892). Durch die secundären Funken wird in jenen evacuirten Röhren eine Entladung des Accumulators eingeleitet, welche eine schön ausgebildete Schichtung zeigt (Fig. 6) und welche ohne wesentliche Verdunkelung des Raumes, nur bei Dämpfung des etwa eintretenden directen Sonnenlichtes, auf einen Abstand von über 10 m deutlich erkannt werden kann. Mit Hülfe der Widerstände w_1 und w_2 lässt sich aber die Potentialdifferenz an den Electroden a b auch in der Weise erhalten, dass die Accumulatorenentladung nicht nur genau mit den Hertz'schen Funken entsteht, sondern mit denselben auch wieder verschwindet, wodurch selbstverständlich die Einwirkung der primären Funken auf die Accumulatorenentladung und demzufolge auch auf die secundäre Funkenstrecke noch augenfälliger zu Tage tritt.[1]) Auch diese Entladung zeigt Schichtung, ist aber unter Umständen etwas weniger hell, als diejenige, welche, wenn einmal eingeleitet, bis zur Unterbrechung des Accumulatorenstromes durch den Experimentator bestehen bleibt. Dass wirklich die Hertz'schen electrischen Schwingungen es sind, welche die Entladung des Accumulators bewirken, geht daraus hervor, dass diese letztere durch Reflexion von einer ebenen Metallwand oder von einem Metallgitter eingeleitet wird, und dass die Wirkung eben so gut sich erhalten lässt, wenn der secundäre Spiegel im Nebenzimmer sich befindet, sodass die electrischen Schwingungen durch die geschlossene Thür hindurch wirken müssen.

---

10. Obgleich Accumulatoren von etwa 600 Elementen, wie sie zu den beschriebenen Versuchen nöthig sind, wegen

1) Natürlich müssen in Batterien und Zuleitungen alle Contacte in Ordnung, alle in Hg eintauchenden Kupferdrähte gut amalgamirt sein, damit der Accumulator während der Versuche möglichst constante Potentialdifferenz behält. Bei meinen Versuchen verwendete ich als Verbindungsstellen der Drahtleitungen ausschliesslich gute Hg-Contacte oder Löthungen.

Digitized by Google

ihrer hohen electromotorischen Kraft verbunden mit sehr constanter Wirkung gewiss grössere Verbreitung verdienten, sind dieselben doch gegenwärtig noch in wenigen physikalischen Instituten anzutreffen. Aus diesem Grunde versuchte ich es, *ohne Accumulator* zur objectiven Darstellung der Hertz'schen Spiegelversuche zu gelangen. Zu diesem Zwecke experimentirte ich zuerst mit einem kleinen Schlitteninductorium, dessen primäre Spule ich entweder hinter diejenige des grösseren Ruhmkorff oder derselben parallel schaltete. Durch passende Wahl der Stromstärke oder der Windungszahl jener primären Spule liessen sich Secundärströme dieses Funkengebers erhalten, welche in meinen Röhren zwischen den Electroden *a b* überzuspringen vermochten. Wenn ich nun die secundäre Spule jenes Schlittenapparates so weit herauszog, dass diese Entladungen zwischen *a* und *b* eben nicht mehr zu Stande kamen, so setzten dieselben sofort ein, wenn ich die beiden secundären Leiterhälften an die betreffenden Electroden meiner Röhre anschloss, sodass im Innern der Röhre die Hertz'schen secundären Funken spielten. Bei den Versuchen blendete ich die directen Wirkungen der primären auf die secundäre Funkenstrecke durch ultraviolettes Licht zuerst dadurch ab, dass ich ein Brett von etwa 50 cm Breite und genügender Länge zwischen jenen beiden Funkenstrecken vertical aufstellte. Indessen sah ich bald ein, dass ich es bei diesen Versuchen doch ausschliesslich mit der Wirkung des ultravioletten Lichtes zu thun hatte; denn wenn auch nur ein kleiner Theil des von den Spiegeln reflectirten Lichtes der Primärfunken die secundäre Funkenstrecke treffen konnte, wurde sie durch die primären Entladungen beeinflusst; wenn ich dagegen alles von der primären Funkenstrecke ausgehende Licht aufs sorgfältigste abblendete, blieb die Wirkung auf die Entladungen meines Schlittenapparates aus.

Es war von vornherein einzusehen, dass man bei solchen Versuchen mit Zeitdifferenzen zu rechnen hätte. Wenn auch die Primärströme in beiden Inductorien fast vollkommen im gleichen Augenblicke entstehen und vergehen, beispielsweise bei Hintereinanderschaltung beider Primärspulen, so wird doch der Magnetismus der beiden verschiedenen Eisenkerne sich etwas ungleich ändern, und dadurch wird eine zeitliche Ver-

Digitized by Google

schiebung der beiden entsprechenden Secundärströme gegeneinander bewirkt werden, welche, wenn auch ausserordentlich klein, doch gross genug sein kann, um das nothwendige synchrone Auftreten der Hertz'schen secundären Funken und der Entladungen des Schlittenapparates in meinen Versuchsröhren zu beeinträchtigen. Durch Variiren der Länge der Leitungsdrähte, welche von beiden Inductorien zu ihren Funkenstrecken führten, hoffte ich diese Zeitdifferenzen zum Verschwinden bringen zu können, hatte aber damit bis dahin keinen Erfolg. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde man sicher zum Ziele gelangen, wenn man sich ein Inductorium

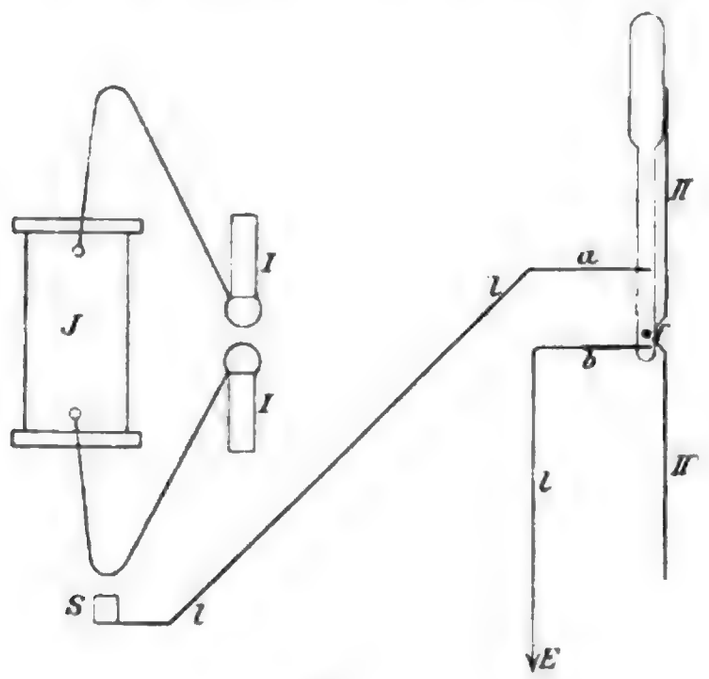


Fig. 7.

herstellte, mit zwei Secundärspulen von passenden Windungszahlen auf *einem* Eisenkern mit *einer* Primärspule, oder wenn man an seinem Ruhmkorff noch eine entsprechende kleinere Secundärspule anbrächte zur Erzeugung der für die Versuchsröhren nothwendigen schwächeren Inductionsströme.[1])

11. Statt diesen letzteren Weg einzuschlagen, versuchte ich noch ein anderes Mittel. Durch Büschelentladungen leitete ich einen Theil des vom Ruhmkorff gelieferten Secundärstromes

1) Vielleicht liesse sich durch diese Anordnung ein Mittel gewinnen, um äusserst kleine Zeitdifferenzen bei den Magnetisirungen verschiedener Eisenmassen messend zu verfolgen.

Digitized by Google

durch die Leitung *l* von seinem Wege zu dem primären Leiter ab und zu den Electroden *a b* meiner Versuchsröhre im secundären Spiegel, gemäss Fig. 7, in welcher *S* das einfache mit einer Spitze versehene Drahtende der Leitung *l* oder unter Umständen zweckmässiger ein in der Ebene des Ruhmkorff-Leitungsdrahtes, der hier eine stärkere Krümmung besitzt, liegendes mit jenem Drahtende gut verbundenes Stanniolblatt, und *E* eine Erdleitung (fliessendes Leitungswasser) bezeichnen soll. (Selbstverständlich sind die Drahtleitungen in Wirklichkeit senkrecht zu der Richtung der electrischen Schwingungen gespannt.) Durch Variiren des Abstandes des Stanniolblattes *S* von der Ruhmkorff-Leitung kann man leicht eine Potentialdifferenz zwischen den Electroden *a b* erhalten, welche eine in grösserem Umkreise sichtbare Entladung in der Röhre entstehen lässt. Man regulirt nun diese Potentialdifferenz durch Veränderung des erwähnten Abstandes so, dass die Entladungen in der Röhre eben nicht mehr sichtbar werden. Verbindet man hierauf die Electroden der secundären Funkenstrecke der Versuchsröhre mit den secundären Leiterhälften, sodass die Hertz'schen Funken zu Stande kommen, so leiten diese den stärkeren und weithin sichtbaren Zweigstrom der Leitung *l* ein. Es ist also mit dieser einfacheren Anordnung, welche nur die § 8 beschriebenen, in Fig. 6 dargestellten Röhren nöthig macht, ein Mittel gegeben, um alle Hertz'schen Spiegelversuche einem grösseren Auditorium zu demonstriren, da das Einleiten und Verschwinden der stärkeren Entladungen in den Versuchsröhren genau dem primären Hertz'schen Funkenspiel entspricht, auch bei vollständig abgeblendetem ultraviolettem Lichte zu Stande kommt, dagegen ausbleibt, wenn ein Leiter von genügender Breite und Höhe zwischen die beiden Spiegel gebracht wird. Allerdings ist diese Art der objectiven Darstellung nicht so exact, wie diejenige mit Hülfe der Accumulatoren, weil doch von Zeit zu Zeit stärkere Inductionsströme im Ruhmkorff auftreten, welche noch schwache Entladungen in der Versuchsröhre zu erzeugen im Stande sind, auch wenn man die electrischen Schwingungen vom secundären Leiter durch zwischengestellte Leiter abgefangen hat. Wo aber Accumulatorenbatterien von so hoher electromotorischer Kraft fehlen, dürfte doch die zuletzt beschriebene Anordnung die

Digitized by Google

Hertz'schen Spiegelversuche augenfälliger als irgend eine andere bis dahin bekannt gemachte Anordnung objectiv demonstriren.[1])

Freiburg i. B., Physikal. Inst. der Univ., Juli 1892.

---

1) Zweckmässig wird man zur Demonstration einen möglichst grossen Spiegelabstand wählen; dagegen sind bei feuchter Luft (stark gefülltes Auditorium!) die Spiegel einander näher zu rücken. — In seiner Vorlesung über Experimentalphysik zeigte Hr. Prof. Warburg nahezu alle Hertz'schen Spiegelversuche nach der hier beschriebenen Darstellungsart, ohne Verdunkelung des Auditoriums.

Digitized by Google

VI. *Die Dispersion und Absorption des Lichtes nach der electrischen Lichttheorie; von D. A. Goldhammer.*

Bei einer anderen Gelegenheit haben wir gezeigt[1]), dass die electromagnetische Dispersions- resp. Absorptionstheorie von Hrn. Kolaczek[2]) mit einigen Forderungen der electrischen Lichttheorie im Widerspruche steht. Diese Theorie haben wir die „einzige" genannt, da die Theorie von J. W. Gibbs[3]) die Absorption des Lichtes nicht erklärt, und da der im vorigen Jahre veröffentlichte Versuch von Hrn. Voigt[4]), seine mechanische Lichtheorie in die „electrische" Sprache zu übersetzen, nicht schliessen lässt, in welcher Weise man in dieser Theorie allen Grenzbedingungen der electrischen Theorie Genüge leisten wird.

In der vorliegenden Notiz wollen wir einen vielleicht etwas ungewohnten Weg der Erklärung der Dispersion und Absorption des Lichtes vorschlagen, und dieser Weg scheint uns in manchen Beziehungen nicht ohne Interesse.

Erstens führt derselbe zum Ziel unzweifelhaft sehr einfach und schnell; zweitens wird durch unsere Theorie die Zahl der Hypothesen in der electrischen Lichttheorie nicht vergrössert; es werden nur zwei derselben durch zwei neue, von einem allgemeineren Charakter ersetzt; drittens gibt die Theorie eine Abhängigkeit für N und K (Brechungs- und Absorptionscoefficient) von der Schwingungsperiode, die mit den Versuchsergebnissen im Einklange steht; viertens lässt sich die Theorie ganz leicht auch für den Fall eines krystallinischen Körpers verallgemeinern; fünftens sind die neu eingeführten Hypothesen

1) D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **46.** p. 104. 1892.

2) Kolaczek, Wied. Ann. **32.** p. 224 u. 429. 1887; **34.** p. 673. 1888; **39.** p. 236. 1890.

3) J. W. Gibbs, Amer. Journ. of Scienc. **23.** p. 460. 1882.

4) Voigt, Wied. Ann. **43.** p. 410. 1891.

Digitized by Google

von der Natur, dass dadurch in den Differentialgleichungen oder Grenzbedingungen der electrischen Lichttheorie nichts geändert wird; mit anderen Worten bleibt in der electrischen Theorie der Reflexion und der Brechung alles auch dann fest stehen, wenn D (die Dielectricitätsconstante) und $\varkappa$ (der specifische Widerstand) des Mediums Functionen der Schwingungsperiode werden. Sechstens endlich zeigt noch unsere Theorie, in welcher Weise man auch zur Erklärung jener bemerkenswerthen Thatsache gelangen kann, dass der gewöhnliche electrische Widerstand der Metalle sehr von der Temperatur abhängt, jedoch scheinen die sogenannten optischen Constanten der Metalle von der Temperatur so gut wie unabhängig.

---

1. Wie bekannt, enthalten nur die folgenden Gleichungen der Maxwell'schen Lichttheorie die specifischen Constanten eines isotropen Mediums:

$$f = \frac{D}{4\pi} P,\ g = \frac{D}{4\pi} Q,\ h = \frac{D}{4\pi} R \tag{1}$$

$$p = \frac{P}{\varkappa},\ q = \frac{Q}{\varkappa},\ r = \frac{R}{\varkappa}, \tag{2}$$

worin f, g, h die Componenten des dielectrischen Momentes, p, q, r dieselben des Ohm'schen Stromes, P, Q, R die der gesammten electromotorischen Kraft im Punkte x, y, z bedeuten.

Alle Grössen sind electrostatisch in c. g. s. gemessen; ferner wollen wir noch annehmen, dass bei den Lichtschwingungen sich alle Körper „magnetisch" ebenso wie der Lichtäther verhalten, d. h. wir setzen μ von Maxwell gleich Eins.

Die Gleichungen (1) und (2) sind von rein hypothetischer Natur und, streng genommen, sind sie nur auf die unendlich langsam vor sich gehenden Processe anwendbar.

Die Componenten des Gesammtstromes u, v, w werden durch die bekannten Beziehungen gegeben:

$$u = \frac{\partial f}{\partial t} + p,\ v = \frac{\partial g}{\partial t} + q,\ w = \frac{\partial h}{\partial t} + r, \tag{3}$$

die für den freien Aether in die Gleichung übergehen

$$u = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial P}{\partial t},\ v = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial Q}{\partial t},\ w = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial R}{\partial t},$$

da in diesem Falle $D = 1$, $\varkappa = \infty$, $p = q = r = 0$ zu setzen ist.

Digitized by Google

Wir wollen nun die gewöhnlichen Hypothesen (1) und (2) durch zwei neue ersetzen, und zwar stellen wir uns vor, es bestehe ein Raumelement $dx\,dy\,dz$ des Mediums aus dem freien Aether und den Molecülen der (gewöhnlichen) Materie. Dann ist ganz allgemein:

$$u = \varphi_1(P, Q, R),\ v = \varphi_2(P, Q, R),\ w = \varphi_3(P, Q, R)$$

und die Gleichungen gehen in

$$u = \varphi_1(P),\ v = \varphi_2(Q),\ w = \varphi_3\ (R)$$

resp.

$$u = \varphi(P),\ v = \varphi(Q),\ w = \varphi(R)$$

über, falls man einen Krystall mit drei Symmetrieaxen, resp. einen isotropen Körper betrachtet.

Es liegt uns ob, diese Functionen näher zu bestimmen.

3. Offenbar sind P, Q, R nicht nur durch die Vorgänge im Aether, sondern auch durch die electrischen Processe in den Molekülen verursacht; wären keine Moleküle vorhanden, so hätten wir

$$(4) \qquad u_0 = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial P_0}{\partial t},\ v_0 = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial Q_0}{\partial t},\ w_0 = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial R_0}{\partial t},$$

worin $P_0 \ldots$ denjenigen Betrag von $P \ldots$ bedeutet, der ausschliesslich vom Aether herrührt. Allgemein aber haben wir

$$(5) \qquad u = u_0 + u' \ldots \qquad P = P_0 + P',$$

worin $u' \ldots$, $P' \ldots$ nur von den Vorgängen in den Molecülen abhängen. Den Eigenschaften des Aethers entsprechend sind $P_0 \ldots$ mit jeder Schwingungsperiode veränderlich, nicht aber $P' \ldots$, weil wir, den Eigenschaften der Molecüle entsprechend, annehmen sollen, dass $P' \ldots$ durch eine Reihe von ganz bestimmten Perioden T_1, $T_2 \ldots$ charakterisirt sind. Natürlich können wir dabei $P' \ldots$ aus den Theilen P_1, $P_2 \ldots$ zusammengesetzt denken, dessen jedes nur von der ihm entsprechenden Periode abhängt. Dann ist zu nehmen

$$(6) \quad \begin{cases} P = P_0 + \sum\limits_{n=1,2,\ldots} P_n & Q = Q_0 + \sum\limits_{n=1,2,\ldots} Q_n & R = R_0 + \sum\limits_{n=1,2,\ldots} R_n \\ u = u_0 + \sum u_n & v = v_0 + \sum v_n & w = w_0 + \sum w_n. \end{cases}$$

Jetzt wollen wir eine Hypothese machen, nämlich, dass $u_n \ldots$ nur von P_n, $\partial P_n / \partial t$, $\partial^2 P_n / \partial t^2 \ldots$ abhängen, und setzen also:

Digitized by Google

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned} u_n &= \frac{\delta_n}{4\pi}\frac{\partial P_n}{\partial t} + \frac{P_n}{\varkappa_n} \\ v_n &= \frac{\delta_n}{4\pi}\frac{\partial Q_n}{\partial t} + \frac{Q_n}{\varkappa_n} \\ w_n &= \frac{\delta_n}{4\pi}\frac{\partial R_n}{\partial t} + \frac{R_n}{\varkappa_n}, \end{aligned}\right.$$

worin δ_n und $1/\varkappa_n$ durch die Reihen der Form

$$(8)\qquad \delta = \delta_0 - \frac{\delta_1}{T^2} + \frac{\delta_2}{T^4} + \dots$$

darstellbar sind, da $P\dots$ von T nur in der Weise abhängen, dass sie den Factor e^{-iqt}, $q = 2\pi/T$ enthalten.

Demgemäss betragen:

$$\frac{\partial^{2n} P}{\partial t^{2n}} = (-1)^n q^{2n} P, \quad \frac{\partial^{2n+1} P}{\partial t^{2n+1}} = (-1)^n q^{2n} \frac{\partial P}{\partial t},$$

und wir bekommen:

$$(9)\qquad \left\{\begin{aligned} u &= \frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\partial P}{\partial t} + \Sigma(\delta_n - 1)\frac{\partial P_n}{\partial t}\right\} + \Sigma\frac{P_n}{\varkappa_n} \\ v &= \frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\partial Q}{\partial t} + \Sigma(\delta_n - 1)\frac{\partial Q_n}{\partial t}\right\} + \Sigma\frac{Q_n}{\varkappa_n} \\ w &= \frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\partial R}{\partial t} + \Sigma(\delta_n - 1)\frac{\partial R_n}{\partial t}\right\} + \Sigma\frac{R_n}{\varkappa_n}. \end{aligned}\right.$$

Für einen Krystall sollen nur δ_n und $\varkappa_n$ je nach der Richtung x, y, z verschieden, d. h. $\delta_{xn}, \delta_{yn}, \delta_{zn}$ etc. genommen werden.

In der Herstellung der Gleichungen (9) besteht unsere *erste* Hypothese.

4. Ohne Zweifel hängen $P_n\dots$ von $P\dots$ und ihrer Differentialquotienten nach der Zeit ab; bei gewissen Annahmen über die Art und Weise, in welcher die electrischen Processe in den Molecülen vor sich gehen, lässt sich diese Abhängigkeit bestimmen; uns scheint es aber viel bequemer, wenn wir einfach annehmen, dass die Beziehung zwischen $P_n\dots$ und $P\dots$ sich durch eine lineare Differentialgleichung darstellen lässt. Wir setzen also für einen isotropen Körper:

Digitized by Google

$$(10)\qquad \begin{cases} P_n + b_n \dfrac{\partial P_n}{\partial t} + c_n \dfrac{\partial^2 P_n}{\partial t^2} = \alpha_n P + \beta_n \dfrac{\partial P}{\partial t} \\ Q_n + b_n \dfrac{\partial Q_n}{\partial t} + c_n \dfrac{\partial^2 Q_n}{\partial t^2} = \alpha_n Q + \beta_n \dfrac{\partial Q}{\partial t} \\ R_n + b_n \dfrac{\partial R_n}{\partial t} + c_n \dfrac{\partial^2 R_n}{\partial t^2} = \alpha_n R + \beta_n \dfrac{\partial R}{\partial t} \end{cases}$$

und können dabei wieder $b_n \ldots, \beta_n$, als Functionen von T betrachten und zwar von derselben Art, wie das für δ_n und $\varkappa_n$ der Fall war. Vgl. Gleichung (8).

Die Herstellung der Gleichungen (10) bildet die *zweite* unserer Hypothesen.

5. Nun lassen sich diese Gleichungen auch schreiben

$$P_n - b_n q i P_n - c_n q^2 P_n = \alpha_n P - \beta_n q i P \text{ u. s. w.},$$

woraus folgt:

$$P_n = \frac{\alpha_n (1 - c_n q^2) + b_n \beta_n q^2}{(1 - c_n q^2)^2 + b_n^2 q^2} P + \frac{\beta_n (1 - c_n q^2) - \alpha_n b_n}{(1 - c_n q^2)^2 + b_n^2 q^2} \frac{\partial P}{\partial t}$$

und aus der Gleichung (8) nach leichten Berechnungen:

$$u = \frac{1}{4\pi}\left\{1 + \sum \frac{(\delta_n - 1)\left[\alpha_n (1 - c_n q^2) + b_n \beta_n q^2\right] + \frac{4\pi}{\varkappa_n}\left[\beta_n (1 - c_n q^2) - \alpha_n b_n\right]}{(1 - c_n q^2)^2 + b_n^2 q^2}\right\}\frac{\partial P}{\partial t}$$

$$+ P \sum \frac{\frac{1}{\varkappa_n}\left[\alpha_n (1 - c_n q^2) + \beta_n b_n q^2\right] - \frac{\delta_n - 1}{4\pi} q^2 \left[\beta_n (1 - c_n q^2) - \alpha_n b_n\right]}{(1 - c_n q^2)^2 + b_n^2 q^2}$$

und analoge Ausdrücke für v und w.

Bezeichnen wir ferner den Factor bei $\partial P / \partial t \ldots$ durch D, und denselben bei $P \ldots$ durch $1 / \varkappa$, so wird einfach

$$(11)\qquad u = \frac{D}{4\pi} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{P}{\varkappa}, \quad v = \frac{D}{4\pi} \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{Q}{\varkappa}, \quad w = \frac{D}{4\pi} \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{R}{\varkappa};$$

das Vergleichen dieser Gleichungen mit den Gleichungen (3) gibt nun unmittelbar die bekannten Beziehungen Maxwell's (1) und (2) nur mit dem Unterschiede, dass D und $\varkappa$ nicht mehr die Dielectricitätsconstante und den specifischen Widerstand des Mediums darstellt, sondern als Functionen von q erscheinen, die durch die Gleichungen:

Digitized by Google

$$(12)\quad \begin{cases} D = 1 + \sum \dfrac{(\delta_n - 1)\{\alpha_n(1-c_n q^2) + b_n \beta_n q^2\} + \dfrac{4\pi}{\varkappa_n}\{\beta_n(1-c_n q^2) - \alpha_n b_n\}}{(1-c_n q^2)^2 + b_n^2 q^2} \\ \dfrac{1}{\varkappa} = \sum \dfrac{\dfrac{1}{\varkappa_n}\{\alpha_n(1-c_n q^2) + b_n \beta_n q^2\} - \dfrac{\delta_n - 1}{4\pi} q^2 \{\beta^2(1-c_n q^2) - \alpha_n b_n\}}{(1-c_n q^2)^2 + b_n^2 q^2} \end{cases}$$

gegeben sind.

6. Bei $q = 0$, $T = \infty$ haben wir

$$D_\infty = 1 + \sum \alpha_n (\delta_n - 1) + \frac{4\pi}{\varkappa_n} \beta_n; \quad \frac{1}{\varkappa_\infty} = \sum \frac{\alpha_n}{\varkappa_n};$$

ebenso bei $q = \infty$, $T = 0$ ist

$$D_0 = 1, \quad \frac{1}{\varkappa_0} = \sum \frac{\beta_n (\delta_n - 1)}{4\pi c_n},$$

woraus folgt, dass alle δ_n nicht Null, alle $\varkappa_n$ nicht unendlich werden sollen. Die Formel für $1/\varkappa$ gibt nicht, wie dieselbe von Hrn. Kolaczek $\varkappa_\infty = \infty$ (bei $T = \infty$). Unsere Dispersionsformel wird daher nicht mit derselben der Ketteler'schen Theorie zusammenstimmen.

Es ist aber bemerkenswerth, dass die Gleichungen (12) die Dispersionsformeln von Lommel und v. Helmholtz in sich enthalten. In der That, nehmen wir an, dass

$$\frac{(\delta_n - 1)\beta_n}{4\pi \alpha_n} \varkappa_n = c_n$$

und setzen weiter

$$c_n q^2 = \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}, \quad \frac{b_n}{\sqrt{c_n}} = \varepsilon_n, \quad \frac{1}{\sqrt{c_n}} \left\{ \frac{\beta_n}{\alpha_n} + \frac{(\delta_n - 1)\varkappa_n}{4\pi} \right\} = k_n,$$

so beträgt

$$\frac{(\delta_n - 1) k_n}{4\pi} + \frac{\beta_n}{\alpha_n} - b_n = k_n \sqrt{c_n} - b_n = (k_n - \varepsilon_n)\sqrt{c_n}$$

und dem zu Folge

$$D = 1 + \sum 4\pi \frac{\alpha_n}{\varkappa_n} \sqrt{c_n}(k_n - \varepsilon_n) \frac{1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon_n^2 \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}$$

Digitized by Google

$$\frac{1}{\varkappa} = \sum \frac{a_n}{\varkappa_n} \frac{\left(1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + k_n \varepsilon_n \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon_n^2 \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}.$$

Setzen wir endlich

$$\frac{4\pi a_n}{\varkappa_n}\sqrt{c_n} = \frac{m_n}{\mu}(k_n - \varepsilon_n)$$

und erinnern wir uns, dass

$$D = N^2 - K^2,\ 2NK = \frac{2T}{\varkappa},$$

so folgen die Lommel'schen Gleichungen[1])

$$(13)\quad \begin{cases} N^2 - K^2 = 1 + \sum \frac{m_n}{\mu}(k_n - \varepsilon_n)^2 \frac{1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}{\left(\left(1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon_n^2 \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2} \\ 2NK = \sum \frac{m_n}{\mu}(k_n - \varepsilon_n) \frac{\lambda}{\lambda_n} \frac{\left(1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + k_n \varepsilon_n \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon_n^2 \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}. \end{cases}$$

7. Nun wollen wir setzen

$$\delta_n = 1,$$

so folgt

$$D = 1 + \sum \frac{4\pi\beta_n}{\varkappa_n} \frac{1 - c_n q^2 - \frac{a_n b_n}{\beta_n}}{(1 - c_n q^2)^2 + b_n^2 q^2}$$

$$\frac{1}{\varkappa} = \sum \frac{a_n}{\varkappa_n} \frac{1 - c_n q^2 + \frac{b_n \beta_n}{\varkappa_n} q^2}{(1 - c_n q^2)^2 + b_n^2 q^2};$$

durch die Bezeichnungen

$$\frac{4\pi a_n \sqrt{c_n}}{\varkappa_n} = A_n,\ \frac{b_n}{\sqrt{c_n}} = B_n,\ \frac{\beta_n}{a_n \sqrt{c_n}} = C_n,\ c_n q^2 = \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}$$

lassen sich die erhaltenen Gleichungen schreiben

---

1) Lommel, Wied. Ann. **16.** p. 427. 1882.

Digitized by Google

$$(14)\quad \begin{cases} N^2 - K^2 = 1 + \sum A_n C_n \dfrac{1 - \dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2} - \dfrac{B_n}{C_n}}{\left(1 - \dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + B_n^2 \dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}} \\ 2NK = \sum A_n \dfrac{\lambda}{\lambda_n} \dfrac{1 + (B_n C_n - 1)\dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + B_n^2 \dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}} \\ \dfrac{1}{\varkappa} = \sum \dfrac{A_n \mathfrak{B}_0}{2\lambda_n} \dfrac{1 + (B_n C_n - 1)\dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}\right)^2 + B_n^2 \dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}, \end{cases}$$

worin λ die Wellenlänge, $\mathfrak{B}_0$ die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether bedeuten.

Die Gleichungen (14) gehen in dieselben von v. Helmholtz[1]) über, indem man

$$B_n C_n = 1$$

setzt.

Für einen durchsichtigen Körper ist zu nehmen

$$b_n = 0,\ \alpha_n = 0,\ A_n = 0,\ B_n = 0,$$

nicht aber $A_n C_n = 0$, da

$$A_n C_n = \frac{4\pi\beta_n}{\varkappa_n} = \mathrm{A}_n.$$

Dann ist $1/\varkappa = 0$, $K = 0$, und es folgt

$$(15)\qquad D = N^2 = 1 + \sum \frac{\mathrm{A}_n}{1 - \dfrac{\lambda_n^2}{\lambda^2}};$$

wie bekannt, stimmt diese Formel in ziemlich weiten Grenzen mit den Beobachtungsergebnissen zusammen.[2])

Bei $T = \infty$ und $T = 0$ geben die Gleichungen (13) einen und denselben Werth von $\varkappa$, was uns unwahrscheinlich zu sein scheint. In weiterem wollen wir daher die Gleichungen (14) benutzen, obgleich wir nicht die vereinfachende Annahme $B_n C_n = 1$ gelten lassen wollen.

---

1) v. Helmholtz, Pogg. Ann. **154.** p. 502. 1874.
2) Wüllner, Wied. Ann. **17.** p. 580. 1882 u. **23.** p. 306. 1884.

Digitized by Google

8. Wie bekannt, sind die Spectra der Metalle an Absorptionsbändern sehr reich; für diese Körper muss man daher immer eine vielgliederige Dispersionsformel benutzen.

Um aber die Coefficienten einer solchen Formel zu bestimmen, bedarf man der Beobachtungen auf einem grossen Spectralgebiete, was uns leider bis jetzt fehlt. Daraus ist zu ersehen, dass unsere jetzigen Kenntnisse von der Lichtdispersion und Absorption in Metallen uns kein Mittel in die Hand geben, über die Werthe von D und $1/\varkappa$ bei $T = \infty$ zu schliessen.

Andererseits kann man auch mit einer eingliederigen Dispersionsformel leicht solche Werthe von A_n, B_n, C_n, λ_n bestimmen, die die Werthe von $N^2 - K^2$ und $2NK$ ergeben, welche ziemlich nahe den beobachteten entsprechen. Das hat Lommel für Se, Zn und Al gezeigt.

Es wäre aber unrichtig zu glauben, dass die in dieser Weise berechneten Coefficienten mit denselben identisch seien, welche dem ersten Gliede der Reihenentwickelung entsprechen, falls man vielgliederige Formeln benutzt. So ergab sich z. B. bei Lommel k negativ, woraus auch für $1/\varkappa_\infty$ ein negativer Werth folgen würde.

9. Es scheint uns aber, dass auch die gewonnenen Formeln uns etwas geben können, und zwar erlauben sie uns den Gang der Curven $D = f(\lambda)$, $1/\varkappa = F(\lambda)$ ausser den Grenzen des sichtbaren Spectrums etwas näher zu untersuchen. Dazu brauchen wir nicht die Coefficienten der eingliederigen Formeln so zu bestimmen, dass die berechneten Werthe von N und K mit den beobachteten möglichst nahe zusammenfallen; es genügt nur, ziemlich passende Werthe auszuwählen. So nehmen wir z. B. für Zink

$$A_1 = 2{,}98, \quad B_1 = 0{,}617, \quad C_1 = 10{,}2, \quad \lambda_1 = 0{,}7886 \,.\, 10^{-4};$$

es folgt dann $D = 0$ für $\lambda = 0{,}1415 \,.\, 10^{-4}$ und $\lambda = 0{,}8082 \,.\, 10^{-4}$; $D = 1$ für $\lambda = 0{,}8136 . 10^{-4}$; ein Maximum für D bei $\lambda = 1{,}3556 . 10^{-4}$ und ein Minimum bei $\lambda = 0{,}6353 \,.\, 10^{-4}$; $1/\varkappa$ besitzt ein Maximum bei $\lambda = 0{,}7721 \,.\, 10^{-4}$ und weiter nimmt es ab.

Wir berechnen daraus die folgende Tabelle:

Digitized by Google

$\lambda\ 10^4$	D	$\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2 \varkappa} \cdot 10^6$	$\lambda\ 10^4$	D	$\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2 \varkappa} \cdot 10^6$
0,00	+ 1,00	0,00	0,8082	+ 0,00	—
0,1415	0,00	—	0,8136	+ 1,00	—
0,4308	− 9,88	1,76	1,00	+ 26,42	7,12
0,6353	− 19,81	—	1,3556	+ 33,20	—
0,6561	− 19,74	6,71	2,00	+ 32,22	1,50
0,7721	− 6,87	10,29	∞	+ 29,03	0,63,

und indem wir diese Zahlen mit den D und $1/\varkappa$, die durch Quincke's Beobachtungen bestimmt sind, vergleichen,

	$\lambda\ 10^4$	D	$\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2 \varkappa} \cdot 10^6$
G	0,4308	− 10,71	1,97
F	0,4860	− 14,71	2,69
E	0,5268	− 17,23	3,36
D	0,5888	− 20,99	5,14
C	0,6561	− 18,05	7,14,

so überzeugen wir uns von dem Einklang der theoretischen D und $1/\varkappa$ mit den experimentell gefundenen.

Die Grenzwerthe von D und $1/\varkappa$ ergeben sich

$$D_\infty = 29{,}03, \quad \frac{1}{\varkappa_\infty} = 0{,}63 \,.\, 10^{-6} \,.\, \mathfrak{V}_0^2.$$

Wenn nun die erste Zahl als nicht unwahrscheinlich scheint, so ist die letzte etwa 300 mal kleiner, als die specifische Leitungsfähigkeit des Zinkes für die stationären Ströme, die bekanntlich 5400 c. g. s. (electromagnetisch) beträgt, also ist

$$\frac{1}{\varkappa} = 1{,}9 \,.\, 10^{-4} \,.\, \mathfrak{V}_0^2.$$

10. Es lässt sich leicht zeigen, in welcher Weise man diesen Widerspruch zu beseitigen zu suchen hat. In der That nehmen wir an, dass Zink ausser eines Absorptionsbandes im Spectrum nahe bei $\lambda = 0{,}7886 \,.\, 10^{-4}$ noch einen anderen bei einem etwa 100 mal grösseren λ besitzt, d. h. bei etwa $\lambda_2 = 78{,}86 \,.\, 10^{-4}$ Dann brauchen wir noch ein Glied der Dispersionsformel mit den Coefficienten A_2, B_2, C_2, λ_2. Der Einfachheit halber setzen wir $B_2 = C_2 = 1$, $A_2 = 30\,000$; dann ergibt sich Folgendes. Das zweite Glied in D wächst von 0 ab, bei $\lambda = 0$, sehr langsam und beträgt nur $-3{,}1$ bei $\lambda = 0{,}8 \,.\, 10^{-4}$. Im Gebiete des sichtbaren Spectrums ist dieses zweite Glied auf den Werth von D von sehr kleiner Bedeutung; ebenso hat dasselbe keinen

Digitized by Google

Einfluss auf D_∞, da es selbst 0 für $\lambda = \infty$ wird. Dasselbe, aber noch in höherem Grade, gilt für $2NK$, also auch für N und K, nicht aber für $1/\varkappa$. Obgleich im Gebiete des sichtbaren Spectrums auch das neu eingeführte Glied ohne jede Bedeutung ist, bei $\lambda = \infty$ aber gibt dasselbe im Ausdrucke für $1/\varkappa$,

$$\frac{\mathfrak{B}_0^2 A_2}{2\lambda_2} = 0{,}63 \,.\, 10^{-4} \,.\, \mathfrak{B}_0^2,$$

also beträgt

$$\frac{1}{\varkappa_\infty} = 0{,}64 \,.\, 10^{-4} \,.\, \mathfrak{B}_0^2,$$

und diese Zahl ist nur etwa dreimal kleiner, als die mit dem stationären Strome gefundene $1{,}9 \,.\, 10^{-4} \,.\, \mathfrak{B}_0^2$.

Bei mehreren Gliedern der Reihe braucht man natürlich nicht so grosse Zahlen für $A_2, \ldots$ wie 30000 zu nehmen.

11. Dieses Beispiel lässt uns noch eine interessante Erscheinung zu erklären versuchen. Wie bekannt, ändert sich der gewöhnliche Metallwiderstand bedeutend mit der Temperatur, während dasselbe für N und K der Metalle in keiner Weise der Fall ist. Von unserem Standpunkte betrachtet ist diese Erscheinung ganz verständlich.

In der That liegt bei fast allen Metallen (Selen und wahrscheinlich auch Tellur ausgenommen) λ_1, die hauptsächlich die N und K im Gebiete des sichtbaren Spectrums bedingen, am rothen Rande des Spectrums; die berechnete Beziehung zwischen D, $1/\varkappa$ und λ ist also gewissermaassen für alle Metalle typisch. Daraus folgt unmittelbar, dass eine der Hauptschwingungsperioden der Metallmolecüle sehr klein ist, etwa von derselben Ordnung wie die Schwingungsperiode der sichtbaren Strahlen. So schnelle Schwingungen bleiben natürlich bei der Temperaturänderung, d. h. bei der Geschwindigkeitsänderung der Wärmebewegung, welche im Vergleich mit den Lichtschwingungen höchst langsam vor sich geht, ungestört.

Pflanzt sich aber im Metalle eine Welle von sehr grossen Perioden fort, so werden die resonirenden Theilchen in die langsamen Schwingungen gebracht, deren Geschwindigkeit jetzt mit der der Wärmebewegung vergleichbar sein kann. Auf solche langsame Schwingungen muss die Temperaturänderung nicht ohne Einfluss bleiben; nun geben diese Schwingungen

Digitized by Google

gerade diejenigen Glieder der Reihe für $1/\varkappa$, welche hauptsächlich den Grenzwerth von $1/\varkappa$ bestimmen, auf den Werth von $1/\varkappa$ im Spectrum aber ohne Bedeutung bleiben. Es muss also $1/\varkappa_\infty$ sich mit der Temperatur ändern, nicht aber N und K.

12. Für die meisten Metalle (Ag, Au, Cu, Pt, Ni, Fe, Al, Hg, Zn, Sn, Bi, Pb, Sb, Cd, Mn) und für die D-Linie des Spectrums sind alle D negativ; sie ändern sich in ziemlich engen Grenzen etwa von 4,67 (Fe) bis 25,54 (Zn); ebenso sind alle $\varkappa$ positiv und ändert sich $1/\mathfrak{V}_0^2\varkappa \cdot 10^6$ von 0,38 (Ag) bis 8,51 (Sb). Die gewöhnliche Leitungsfähigkeit der Metalle ändert sich in viel weiteren Grenzen; so beträgt $1/\mathfrak{V}_0^2\varkappa \cdot 10^6$ für Bi nur 7,1, während dasselbe für Ag etwa 100 mal grösser, 670 ist. Nur beim Selen ist D positiv, also besitzt es auch im Gebiete des sichtbaren Spectrums den Charakter einer Dielectricitätsconstante, sodass Selen ein Absorptionsband im Ultraviolett besitzt, wie das auch bei den durchsichtigen Dielectricen der Fall ist; dieser Thatsache entsprechen die nichtmetallischen Eigenschaften Selens und ein kleiner Werth von K, sodass N^2 ziemlich nahe mit D zusammenfällt; so beträgt z. B. für die D-Linie $D = 6{,}37$ und $N^2 = 7{,}45$. Auch ist $1/\varkappa_\infty$ bei Se 10^8 mal kleiner als $1/\varkappa_D$, indem für die Metalle $1/\varkappa_\infty$ immer grösser ist als $1/\varkappa_D$. Es scheint, dass die Electrolyte dieselbe Eigenschaft besitzten; sie sind schlechte Leiter für die stationären Ströme und durchsichtig für die Lichtstrahlen. Ebenso ist auch Selen für die rothen Strahlen durchsichtig und in einigen Beziehungen verhält es sich wie ein Electrolyt.

13. Für die durchsichtigen Dielectrica ist $\varkappa_\infty$ sehr gross; dann folgt aus den Gleichungen

$$N^2 = \tfrac{1}{2}\sqrt{D^2 + \frac{4T^2}{\varkappa^2}} + \tfrac{1}{2}D$$

$$K^2 = \tfrac{1}{2}\sqrt{D^2 + \frac{4T^2}{\varkappa^2}} - \tfrac{1}{2}D,$$

dass $4T^2/\varkappa^2$ gegen D^2 nur für die nicht zu grossen Werthe von T verschwindet; nur dann folgt die bekannte Beziehung

$$N^2 = D.$$

Bei beliebig grossen T gilt aber diese letzte Formel nicht

Digitized by Google

mehr. So ist z. B. für die meisten festen Dielectrica $\varkappa_\infty$ nicht kleiner als 10 Ohms, also etwa 10^{22} c. g. s., woraus $\varkappa_x = 10$ folgt. Andererseits ist D für diese Körper etwa 3 bis 4, also beträgt D^2 in runden Zahlen etwa 10. Daraus ergibt sich

$$\frac{4\,T^2}{\varkappa^2} = 0{,}1 \text{ bei } T = 1{,}6 \text{ Sec.}$$

$$\frac{4\,T^2}{\varkappa^2} = 1{,}0 \text{ bei } T = 5 \text{ Sec.};$$

in diesem letzten Falle wird N^2 etwa um 10 Proc. grösser als D.

Es scheint uns nicht unwahrscheinlich, dass gerade in einem ähnlichen Umstande die Ursache davon zu suchen ist, dass für mehrere Dämpfe die Formel

$$N^2 = D$$

nicht gilt. Bei diesen Körpern ist bekanntlich $\varkappa_\infty$ sehr gross, vielleicht aber nicht $\varkappa$ für T, welche man zur Bestimmung von D zu benutzen braucht; dies $\varkappa$ kann wohl mit T von derselben Grössenordnung sein, was aber gewiss nicht die Durchsichtigkeit der Dämpfe im gewöhnlichen Sinne beeinflusst.

14. Für einen Krystall mit drei Symmetrieaxen müssen wir in den Gleichungen (10) b_n, c_n, α_n, β_n je nach der Axenrichtung verschieden nehmen, z. B. b_{nx}, b_{ny}, b_{nz} etc. In dieser Weise bekommen wir

$$D_x = N_x^2 - K_x^2, \quad D_y = N_y^2 - K_y^2, \quad D_z = N_z^2 - K_z^2$$

$$2\,N_x K_x = \frac{2\,T}{\varkappa_x}, \quad 2\,N_y K_y = \frac{2\,T}{\varkappa_y}, \quad 2\,N_z K_z = \frac{2\,T}{\varkappa_z} \text{ etc.}$$

Die undurchsichtigen Krystalle sind bisher nicht genügend experimentell untersucht; kann man aber $\varkappa_x$, $\varkappa_y$, $\varkappa_z$ sehr gross nehmen, so verschwinden K_x^2, K_y^2, K_z^2 gegen N_x^2, N_y^2, N_z^2, und wir bekommen, den Gleichungen (15) analog,

$$N_x^2 = D_x = 1 + \sum \frac{A_x}{1 - \frac{\lambda_x^2}{\lambda^2}}, \quad N_y^2 = D_y = 1 + \sum \frac{A_y}{1 - \frac{\lambda_y^2}{\lambda x^2}},$$

$$N_z^2 = D_z^2 = 1 + \sum \frac{A_z}{1 - \frac{\lambda_z^2}{\lambda^2}}.$$

Digitized by Google

Die Beziehung zwischen N_x und D_x etc. ist, wie bekannt, experimentell bestätigt; ferner sind die gewonnenen Dispersionsformeln mit denselben von Lommel identisch; dieselben Formeln haben auch wir aus der Thomson'schen molecularen Lichttheorie abgeleitet; für Arragonit und Topas nach Lommel's Berechnungen, für den Spath nach den unserigen stellt diese Dispersionsformel die Beobachtungergebnisse auf der ganzen Länge des Spectrums (von A bis T) in genügender Weise dar.[1])

Da endlich in der electrischen Lichttheorie die Lage der optischen Axen durch dieselben Gleichungen wie in der mechanischen Theorie gegeben wird, so bleiben diese Gleichungen auch dann unverändert bestehen, wenn die Lichtgeschwindigkeiten in den Richtungen der x, y, z-Axen $\mathfrak{V}_x$, $\mathfrak{V}_y$, $\mathfrak{V}_z$ als Functionen von T erscheinen; jetzt wird nur die Lage der optischen Axen selbst von T abhängen: wir werden somit die bekannte Erscheinung der „Axendispersion" bekommen.

Resumiren wir nun alles gesagte, so schliessen wir, dass die von uns vorgeschlagene Erklärung der Dispersion und Absorption des Lichtes vom Standpunkte der electrischen Lichttheorie jedenfalls allen Forderungen genügt, die jeder solchen Theorie aufgelegt werden. Indem unsere Theorie die Haupterscheinungen der Lichtzerstreuung den Beobachtungen entsprechend erklärt, zeigt noch dieselbe wenigstens den Weg, auf welchem man zur Beseitigung einiger Schwierigkeiten der electrischen Lichttheorie gelangen kann.

Kasan, im November 1891.

---

1) Goldhammer, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **18.** 1886. Beibl. **11.** 1887.

Digitized by Google

VII. *Ueber die Messung hoher Temperaturen; von Ludwig Holborn und Willy Wien.*

(Mittheilung aus der 1. Abth. der Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

(Hierzu Taf. I Fig. 4—9.)

Einleitung.

Für verschiedene experimentelle Arbeiten hatte sich das Bedürfniss nach einem Pyrometer herausgestellt, welches auch noch in sehr hohen Temperaturen zuverlässig blieb. Es konnten hierzu nur zwei bisher angewandte pyrometrische Methoden in Frage kommen, nämlich die zuerst von Sir W. Siemens eingeführte, welche auf der Messung des mit der Temperatur veränderlichen electrischen Widerstandes beruht, und die Bestimmung der thermoelectrischen Kraft. Ein zweckmässiges Thermoelement zur Messung hoher Temperaturen ist von Le Chatelier angegeben[1]); es besteht aus Platin gegen eine Platinrhodiumlegirung.

Das Widerstandspyrometer ist für sehr hohe Temperaturen nicht mehr zuverlässig, weil man kein Material besitzt, welches dann noch genügende Isolirfähigkeit beibehält. Ein weiterer Uebelstand besteht darin, dass die Widerstandsrolle eine verhältnissmässig bedeutende Ausdehnung besitzt und deshalb nur zur Messung der mittleren Temperatur grösserer Räume benutzbar ist, während oft das Bedürfniss vorhanden ist, die Temperatur eines engbegrenzten Raumes kennen zu lernen.

Das Thermoelement ist von allen diesen Mängeln frei. Es stellt geringe Anforderung an die Isolirung, weil die vorkommende electrische Spannung sehr gering ist. Der Widerstand fällt bei Benutzung der Compensationsmethode zur Messung der thermoelectrischen Kraft ganz heraus. Endlich kann man der Löthstelle eine beliebig kleine Ausdehnung geben und so die Temperatur sehr kleiner Räume bestimmen.

1) Le Chatelier, Journ. de Phys. (2) **6.** p. 26. 1887.

Digitized by Google

Aus diesen Gründen wurde von einer Benutzung des Widerstandspyrometers ganz abgesehen und nur eine Prüfung des Le Chatelier'schen Thermoelementes vorgenommen.

Das zunächstliegende Ziel der Untersuchung war, das Thermoelement bis zu möglichst hohen Temperaturen in Bezug auf die Zuverlässigkeit seiner Angaben zu untersuchen. Le Chatelier selbst hat sich darauf beschränkt, ein Thermoelement, welches aus Platin gegen eine Legirung von 90 Proc. Platin und 10 Proc. Rhodium bestand, mit einer Reihe von Schmelzpunkten zu vergleichen, deren Temperaturen er den Violle'schen Bestimmungen [1]) entnahm. Es erschien aber sicherer, zur Vergleichung direct das Lufthermometer zu wählen, welches ausserdem noch den Vorzug bot, die Angaben des Thermoelementes auf absolute Temperaturen zu reduciren. Dann war noch zu prüfen, in welcher Weise die thermoelectrische Kraft von der Zusammensetzung der Platinrhodiumlegirung abhängt, um ein Urtheil zu gewinnen einerseits über die grösste Empfindlichkeit des Pyrometers, andererseits inwieweit möglichst genaue Copien der Thermoelemente in ihren Angaben voneinander abweichen können.

Schliesslich wurden noch einige Schmelzpunkte bestimmt, um Anschluss an die bisherigen Messungen hoher Temperaturen zu erhalten. Da das ganze Ziel der Arbeit auf Bestimmung hoher Temperaturen gerichtet war, so wurde die Vergleichung in niederen Temperaturen von 400° abwärts bis — 80° nur gemacht, um eine Uebersicht über den Verlauf der thermoelectrischen Kraft zu erhalten. Aber die ganze Einrichtung war für die Bestimmungen in niederen Temperaturen nicht gedacht, und die Resultate machen für dieses Gebiet keinen Anspruch auf grössere Genauigkeit. Auch ist die Empfindlichkeit des Thermoelementes in niederen Temperaturen geringer, sodass sich auch eine Aufwendung grösserer Mühe auf diese Bestimmungen nicht verlohnt hätte.

Die grösste Schwierigkeit, welche bei der Vergleichung des Pyrometers mit dem Lufthermometer auftritt, liegt in der Herstellung gleichmässiger Temperatur. Solange die Temperatur nicht hoch ist, hat man ein gutes Hülfsmittel in der

1) Violle, Compt. rend. **89.** 1879.

Digitized by Google

Anwendung von Bädern, welche durch regulirende Heizvorrichtungen erwärmt und durch Rührapparate ausgeglichen werden. Selbstverständlich versagen solche Methoden bei hohen Temperaturen aus technischen Gründen, ganz abgesehen davon, dass Porzellan, aus welchem das Gefäss der Thermometer besteht, ein so schlechter Wärmeleiter ist, dass man selbst nach längerer Zeit nicht sicher ist, ob das Innere des Gefässes die äussere Temperatur angenommen hat. Siedende Stoffe geben sonst das beste Mittel, die Temperatur constant zu halten; aber für hohe Temperaturen bleiben nur die Metalle übrig, weil die Salze sämmtlich das Porzellan angreifen. Nun ist die Zahl der Metalle, deren Siedepunkt sich in das fragliche Intervall drängt, nicht gross, und die Punkte, welche man so erhalten könnte, würden für die Vergleichung nicht ausreichen. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, das Thermoelement so einzuführen, dass es vollständig vor den Metalldämpfen geschützt ist und doch nicht durch grössere isolirende Massen, welche den Ausgleich der Temperatur hindern, von dem flüssigen Metall getrennt bleibt.

Es wurde deshalb ein ganz anderer Weg eingeschlagen, um von der Constanz der Temperatur unabhängig zu werden. Das Gefäss des Luftthermometers wurde an den gegenüberliegenden Enden mit zwei Capillaren versehen, durch welche der Draht des Thermoelementes so gezogen wurde, dass die Löthstelle sich gerade in der Mitte des Gefässes befand. Diese lag inmitten der Luftmasse, deren Druck am Manometer die absolute Temperatur angab. Es war anzunehmen, dass in diesem Falle der Ausgleich der Temperatur zwischen Thermoelement und der umgebenden Luft ein möglichst schneller sein würde. Dafür gab es noch eine sehr gute Controlle durch die Vergleichung der Messungen bei steigender und sinkender Temperatur. Denn wenn überhaupt ein Unterschied zwischen der Temperatur des Luftthermometers und des Thermoelementes vorhanden ist, so muss dies in den Angaben dieser beiden Fälle zum Ausdrucke kommen, weil der Wärmestrom jedesmal vollständig verschieden verläuft. Die Beobachtungsreihen bei steigender oder sinkender Temperatur zeigten aber keine grösseren Abweichungen, als die einzelnen Ablesungen untereinander.

Digitized by Google

Die gewählte Anordnung brachte indessen noch weitere Vortheile. Zunächst war das Thermoelement vollständig gegen die Heizgase geschützt. Es ist dies eine unerlässliche Vorbedingung, falls man sichere Angaben von dem Pyrometer fordert. In den Flammen ist nämlich schon eine beträchtliche electrische Spannung vorhanden, und die heissen Gase besitzen auch ein nicht unerhebliches Leitungsvermögen, sodass durch diese Einflüsse die Angaben des Pyrometers wesentlich entstellt werden können.

Dann gestattete die Lage des Thermoelementes im Innern des Gefässes, die Temperatur des schädlichen Raumes genau zu bestimmen, indem durch Weiterziehen des Drahtes die Löthstelle an verschiedene Stellen des Capillarrohres gebracht und dort die Angaben abgelesen wurden. Bei den früheren Methoden war eine solche Bestimmung nicht möglich; man suchte sich durch mehr oder weniger hypothetische Voraussetzungen über das Temperaturgefälle im schädlichen Raume zu helfen. Da der Einfluss des schädlichen Raumes die bei weitem grösste Fehlerquelle bei den Beobachtungen am Luftthermometer ist, so musste die Unkenntniss der Temperatur im schädlichen Raume als constanter Fehler den absoluten Werth der Temperatur sehr unsicher erscheinen lassen.

In der erwähnten Anordnung wurden nun die Beobachtungen soweit geführt, als das benutzte Material der Luftthermometergefässe es gestattete. Als solches wurde ausschliesslich Porzellan gewählt. Die mittleren Abweichungen der Resultate betrugen etwa 5°. Sie kommen auf Rechnung der immer noch vorhandenen Ungleichmässigkeiten der Temperatur im Innern des Gefässes, auf die Thomson-Ströme im Drahte des Thermoelementes und auf die Fehler, welche bei der Temperaturbestimmung der verschiedenen Theile des Manometers gemacht werden, alles Fehler von gleicher Grössenordnung. Von derselben Ordnung sind endlich die Fehler bei der Ablesung des Manometers, weil die Füllung, mit welcher beobachtet wurde, bei Zimmertemperatur nicht mehr als 160 mm Quecksilberdruck betragen durfte. Es hing dies mit der Beschaffenheit der Gefässe zusammen.

Die Gefässe sind von der Berliner königl. Porzellanmanufactur angefertigt und zeichnen sich durch vorzügliche

Digitized by Google

Beschaffenheit des Materials wie durch sorgfältige Ausführung aus. Sie konnten zunächst nur von aussen glasirt werden, weil sich durch die Capillare keine Glasur nach innen bringen lässt. Die Glasurflüssigkeit darf nämlich nur ganz kurze Zeit mit dem Porzellan in Berührung bleiben, weil sonst zu viel aufgesaugt wird, und durch die Capillare könnte sie nicht schnell genug wieder entfernt werden. Neuerdings ist es nun der Manufactur doch gelungen, auch von innen glasirte Gefässe herzustellen, indem die innere Glasur als Rohglasur, bevor die Capillare an das Gefäss angesetzt ist, eingeführt und diese erst nachher angebracht wird.

Diese Gefässe sind zur Erreichung einer noch höheren Temperatur, als sie in der vorliegenden Arbeit beobachtet ist, bestimmt und besitzen sehr dicke und widerstandsfähige Wandungen und grosse kugelige Gefässe. Sie sind aber zur Messung der niederen Temperaturen weniger geeignet, weil die gleichmässige Heizung durch die dicken Wandungen erschwert wird. Vorläufige Versuche ergaben hier auch weniger gute Resultate, als wir sie mit den ersten Gefässen erhalten haben.

Die Manufactur hat auch die Herstellung von Gefässen aus schwerer schmelzbarem Material, als es das Porzellan ist, in Aussicht gestellt, obwohl die sich häufenden Schwierigkeiten, welche namentlich in der Auffindung einer geeigneten Glasur bestehen, den Erfolg unsicher erscheinen lassen. Wir benutzen gleichzeitig die Gelegenheit, um Hrn. Dir. Dr. Heinecke und Hrn. Dr. Pukall für ihr bereitwilliges Entgegenkommen und ihre Bemühungen für die Herstellung geeigneter Luftthermometergefässe unseren besten Dank auszusprechen.

Wenn nun ein Gefäss der ersten Art mit einer so grossen Füllung erhitzt wurde, dass bei Temperaturen über 1100° der innere Druck den äusseren überstieg, so wurde das Porzellan undicht und blieb auch undicht, nachdem es wieder abgekühlt war. Wenn dagegen die Füllung nur so gross gewählt wurde, dass auch bei der höchsten Temperatur der äussere Druck überwog, so blieb das Gefäss unverändert bis zu Temperaturen von etwa 1400°. Nach der Abkühlung zeigte sich keine Veränderung des Volumens. Bei weiterer Steigerung der Temperatur wurde das Porzellan weich, und wenn der äussere Druck auch dann noch überwog, wurde das Gefäss plattgedrückt.

Digitized by Google

In solcher Weise wurden verschiedene Gefässe bei einer Druckdifferenz von nur einer halben Atmosphäre zusammengedrückt. Es liess sich aus der Form erkennen, dass das Porzellan in dieser Temperatur eine dem rothglühenden Glase ähnliche Beschaffenheit annimmt, sodass man ihm dann eine beliebige Gestalt geben kann. Die plattgedrückten Gefässe blieben nach dem Abkühlen noch luftdicht. Dies Verhalten ist wahrscheinlich darin begründet, dass die Glasur allein das Gefäss luftdicht abschliesst. Da diese nun bei etwa 1000° weich, bald nachher flüssig wird, so wird sie dann von dem inneren Ueberdrucke leicht durchbrochen. Der äussere Ueberdruck dagegen wird sie in die Poren des Porzellans pressen, wo sie bald genügenden Widerstand findet, sodass der Weg für die nachdrängende Luft nach wie vor gesperrt bleibt. Uebrigens verhalten sich nicht alle Gefässe gleich, und das eine wird schon bei Temperaturen zusammengedrückt, welche ein anderes noch gut verträgt. Durch das Verhalten der Gefässe wurde die obere Grenze der Temperaturmessung bei der vorliegenden Arbeit bestimmt.

Es mag noch bemerkt werden, dass eine grössere Genauigkeit als die hier erreichte nicht unmöglich scheint, aber dass sie einen ganz ausserordentlich viel grösseren Aufwand an Hülfsmitteln erfordern würde. Es müsste zunächst ein Ofen von grosser Ausdehnung gebaut werden, welcher ein langsames und sicher regulirbares Steigen der Temperatur gestattet. Dieser Ofen müsste sich in einem Raume befinden, der durch starke isolirende Wände vom eigentlichen Beobachtungszimmer getrennt wäre. Nur auf diese Weise können die Fehlerquellen, welche infolge der ungleichmässigen Temperatur des Zimmers die Angaben des Manometers beeinflussen, weiter hinabgedrückt werden. Weiter müsste man die Thomson-Ströme genau bestimmen und dafür sorgen, dass das Temperaturgefälle im Drahte immer genau dasselbe wäre.

§ 1. Versuchsanordnung des Lufthermometers.

Der benutzte Ofen *A* (Fig. 4, Taf. I) hatte cylindrische Form und bestand aus drei concentrischen Chamottehüllen, von denen die äussere eine Länge von 500 mm und einen Durchmesser von 460 mm, die innere eine Länge von 150 mm

Digitized by Google

und einen Durchmesser von 110 mm hatte. Der Ofen war aussen mit Eisenblech umkleidet und auf einem eisernen Stative befestigt. Er stand zwischen zwei Sandsteinpfeilern, welche die unmittelbare Strahlung der Heizung abhielten. Jeder Chamottecylinder bestand aus zwei Hälften und hatte an den Endflächen die zum Hindurchlassen der Capillaren des Luftthermometers nothwendigen Oeffnungen. Eine Ansicht der Schnittebene und der Lage des Luftthermometers zeigt Fig. 5, Taf. I. Die Heizung geschah durch ein Gasgebläse, welches durch einen Ventilator getrieben wurde. Dieser bestand aus einem Schaufelrad, das durch einen Electromotor in schnelle Drehung versetzt wurde und die Luft gleichzeitig mit Leuchtgas, welches aus der Leitung zuströmte, in das Gebläserohr trieb. Der Gaszufluss konnte durch einen Hahn, der Luftzutritt durch einen Schieber regulirt werden. Der Brenner B selbst war unter dem Ofen aufgestellt und bestand aus einem sich erweiternden Gefäss, auf das oben 18 Rohrstücke aufgesetzt waren. Die Porzellancapillaren im Ofen waren noch durch besondere Porzellanröhren vor den Flammen geschützt.

Die Drähte des Pyrometers wurden zunächst im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen und dann in das Luftthermometer eingeführt. Es geschah dies in der Weise, dass erst ein gerader gehärteter Stahldraht hindurchgeschoben wurde, an den das eine Ende des Thermoelementes angelöthet war. Dann konnte dies soweit hindurchgezogen werden, dass die Löthstelle in der Mitte des Porzellangefässes lag. Die Drähte wurden darauf an den Enden der Capillaren mit Siegellack luftdicht eingekittet, auf der einen Seite zugleich mit einer Glascapillare, welche den Luftraum des Thermometergefässes mit dem Manometer verband. Die Glascapillare β war ein fein ausgezogenes, spiralig gebogenes Rohr; in dieser Form war es sehr elastisch und gab selbst grösseren Schiebungen, welche bei der Ausdehnung des geheizten Ofens unvermeidlich waren, ohne zu zerbrechen, nach. Der Siegellack wurde durch beständiges Auftropfen von Wasser, das aus einem auf Zimmertemperatur gehaltenen Gefäss floss, kühl gehalten. Die Drähte des Thermoelementes α waren an kupferne Zuleitungsdrähte gelöthet. Die Löthstellen befanden sich in Glasröhren, welche

Digitized by Google

durch kupferne, doppelwandige Kühlkästen, die mit schmelzendem Eise gefüllt waren, hindurchgingen.

Das Manometergefäss bestand aus einer zweckmässig gebogenen Glascapillare und einem weiten Ansatzrohr δ, in welchem sich das Quecksilber befand. Der Uebergang der beiden Rohre war ein möglichst schroffer, um den schädlichen Raum so klein wie möglich zu machen. Die Kuppe des Quecksilbers stieg bis zu einem eingeschmolzenen Platindraht, und der Moment der Berührung wurde durch Schliessung eines galvanischen Stromkreises angezeigt. Am horizontalen Ende des Capillarrohres war noch ein zweites Capillarrohr γ senkrecht nach unten angesetzt, welches einen Absperrhahn b und weiter zwei Ansatzstücke mit zwei Absperrhähnen a und c trug. An dem einen Ansatzstück war die zur Luftpumpe und zum Trockenapparat führende Röhre angesetzt, das andere trug einen schwarzen Gummischlauch und an diesem ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss, das gehoben und gesenkt werden konnte. Die Verbindung mit der Luftpumpe und dem Trockenapparate war so eingerichtet, dass jeder Theil mit jedem anderen unter Abschliessung der übrigen communicirte. Man konnte also das Gefäss des Thermometers auspumpen, trocknen, mit der nöthigen Füllung versehen und dann den Weg zur Pumpe durch den Hahn c absperren. Durch Oeffnen des Hahnes a liess man Quecksilber in das senkrechte Rohr γ bis zur Ansatzstelle eintreten und sperrte dann den Hahn b ab. Die Höhe der Quecksilbersäule über b betrug etwas über Barometerhöhe; der Abschluss gegen die äussere Luft war auf diese Art ein vollständiger.

Das Manometergefäss D war dann in einer horizontalen Glasröhre, welche noch einen Absperrhahn e und einen Ausflusshahn d trug, weiter geführt. Am Ende derselben war ein schwarzer, mit Eisengarn umsponnener Kautschukschlauch k angesetzt, welcher zu dem offenen Gefäss f führte. Dies war an einem Schlitten g befestigt, welcher vor einem Holzmaassstab auf- und abgeschoben werden konnte. Trotzdem der Maassstab durch eine Glaswand von dem Ofen getrennt und somit vor directer Strahlung geschützt war, wurde doch ein solcher von Holz gewählt, weil Metall bei den nicht überall controlirbaren Temperaturverhältnissen des Raumes grössere

Digitized by Google

Fehler veranlasst hätte. Auf dem Schlitten war noch eine versilberte Glasscala angebracht, die eine Länge von 10 cm hatte. Sie gestattete die relative Bewegung der Quecksilberkuppe zum Schlitten zu messen, welche durch die Elasticität des Kautschukschlauches veranlasst wurde. Es musste demnach bei jeder Ablesung sowohl der Stand der Quecksilberkuppe am Schlitten, als auch der des letzteren zum Maassstab festgestellt werden. Ein zweiter Schlitten *h* konnte durch eine Klemmschraube festgezogen werden und war mit dem ersten durch eine Schraube *i* verbunden, mit welcher die feineren Verschiebungen ausgeführt wurden. Sämmtliche Theile des Manometers wurden durch Schirme von Asbest gegen die Strahlung des Ofens geschützt.

Nachdem der ganze Apparat gereinigt und zusammengesetzt und das Manometer mit reinem Quecksilber gefüllt war, wurde das Luftthermometergefäss vollständig getrocknet. Für diesen Zweck war die zweite Capillare, durch die der eine Draht des Thermoelementes nach aussen geführt wurde, von grossem Vortheil. Sie war anfangs noch offen und wurde mit einem Wassergebläse verbunden, das 24 Stunden langsam, aber ununterbrochen trockene Luft durch das Gefäss ansaugte. Die zum Trocknen benutzte Luft ging zunächst durch eine Vorlage mit Kalilauge, um die Kohlensäure festzuhalten, dann über mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke und weiter durch mit Chlorkalcium gefüllte Röhren. Daran schloss sich ein Gefäss, auf dessen Boden Phosphorsäureanhydrid lag. Sein Volumen fasste noch soviel Luft, als zur Füllung des Thermometergefässes ausreichte. Auf diese Weise gelangte nur solche Luft in das Luftthermometer, die jedesmal vorher durch längeres Stehen über dem Trockenmittel von aller Feuchtigkeit befreit war. Das Luftthermometer wurde alsdann vollständig evacuirt und dabei möglichst hoch erhitzt, doch nicht bis zur Grenze, an der das Porzellan weich wird. Nur auf diese Weise konnten die noch im Porzellangefäss befindlichen Ofengase vollständig beseitigt werden. Darauf wurde die Füllung vorgenommen und abgesperrt. Trotz aller dieser Vorsichtsmaassregeln ergab sich, dass die erste Beobachtungsreihe nach jeder frischen Füllung nicht brauchbar war, weil die Werthe einen unregelmässigen Verlauf nahmen und die

Digitized by Google

Abweichungen die sonstigen mittleren Fehler übertrafen. Die weiteren Reihen stimmten dann miteinander in der angegebenen Grenze überein. Der Grund für dieses eigenthümliche Verhalten lässt sich nicht bestimmt angeben.

Ausser dem Manometer wurden während der Beobachtung noch Thermometer an beiden Säulen des Manometers und der Barometerstand abgelesen. Die Heizung geschah anfangs mit kleiner leuchtender Gasflamme, dann mit immer grösserer, bis endlich das Gebläse einsetzte. Nachdem die Flamme wieder abgestellt war, wurde der Abzug verschlossen, um ein möglichst langsames Abkühlen zu erreichen.

§ 2. Electrische Messung.

Gleichzeitig mit den Ablesungen am Manometer wurde die thermoelectrische Kraft des Pyrometers gemessen. Die Anordnung war die bekannte Compensationsmethode. Es durfte indessen das Thermoelement nicht direct mit dem Normalelement verglichen werden, weil dieses nur dann seine Constanz beibehält, wenn es stromlos gebraucht wird. Es wurden deshalb Accumulatoren zur Vermittelung benutzt und das Thermoelement zunächst mit ihnen verglichen. Von Zeit zu Zeit wurden alsdann die Accumulatoren durch das Normalelement controlirt. In beiden Stromkreisen wird das Thermoelement und das Normalelement durch die Accumulatoren compensirt, und es ergeben die Ablesungen an den Rheostaten das Verhältniss der electromotorischen Kräfte.

Zwei Wippen dienten dazu, das Galvanometer und die Accumulatoren in beiden Stromkreisen zu vertauschen. Eine dritte Wippe gestattete, zwei verschiedene Thermoelemente in den Kreis zu schalten. Es wurde ein kleines Spiegelgalvanometer mit Flachmagneten und Luftdämpfung benutzt, das durch einen äusseren Magnet astasirt war. Sein Widerstand betrug etwa 4 Ohm. Als Normalelemente dienten anfangs Clark-Elemente mit concentrirter Zinksulfatlösung. Um den Temperaturcoefficienten zu verkleinern, haben wir die Elemente später mit 10 Proc. Zinksulfatlösung (Spec. Gew. = 1,06) gefüllt. Da aber auch hier die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Temperatur noch sehr gross ist, haben

Digitized by Google

wir nach dem Vorgang von Gouy[1]) das Quecksilberoxydulsulfat durch gelbes gefälltes Quecksilberoxyd ersetzt. Die electromotorische Kraft der Gouy'schen Elemente bleibt auf die Dauer ebenso constant, wie die der Clark-Elemente. Wenigstens haben wir während der Dauer unserer Untersuchung in dieser Beziehung keinen Unterschied wahrgenommen. Auch stimmte die electromotorische Kraft von Gouy'schen Elementen, die zu verschiedenen Zeiten mit jedesmal frisch hergestellten Lösungen angesetzt wurden, innerhalb $^1/_{1000}$ ihres Werthes überein. Gouy gibt als Werth für die electromotorische Kraft seiner Elemente in Volt

$$E_t = 1{,}390 - 0{,}0002\,(t - 12^0).$$

Mit dieser Formel stimmte bei unseren Elementen die electromotorische Kraft der Clark-Elemente mit concentrirter Zinksulfatlösung

$$E_t' = 1{,}442 - 0{,}0013\,(t - 12^0)^2)$$

bis auf $^1/_{1000}$ Volt überein. Die electromotorische Kraft der Clark-Elemente mit 10 Proc. Zinksulfatlösung wird durch den Ausdruck

$$E_t'' = 1{,}483 - 0{,}0007\,(t - 12^0)$$

dargestellt.

Bei den Beobachtungen befanden sich die Normalelemente in einem Thermostaten mit Aetherdampfregulirung von bekannter Construction.

§ 3. Einfluss des schädlichen Raumes.

Die grösste Correction, welche bei der Berechnung der absoluten Temperaturen aus den beobachteten Drucken eingeht, ist der Einfluss des schädlichen Raumes. Die hier gebrauchte Anordnung erlaubte, die Temperatur im schädlichen Raume zu bestimmen. Für diesen Zweck wurde die Verbindung des Lufthermometergefässes mit dem Manometer unterbrochen, und die beiden Porzellancapillaren an ihren Enden vom Siegellack befreit, sodass das Thermoelement leicht in dem Gefäss hin- und hergezogen werden konnte. Nachdem alsdann der Ofen angeheizt war, wurde von etwa 200° zu

1) Gouy, Journ. de physique (2) **7**. p. 532. 1888.
2) K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **12**. p. 117. 1892.

Digitized by Google

200° die Temperatur in der Mitte des Gefässes bestimmt, indem sich die Löthstelle des Thermoelements an ihrem ursprünglichen Orte befand; darauf wurde jedesmal die Löthstelle zuerst um 150 mm, dann noch weiter um 100 mm in die Capillare gezogen und die electromotorische Kraft gemessen.

Indem dieselben Messungen in umgekehrter Reihenfolge wiederholt und aus den entsprechenden Beobachtungen die Mittel gebildet wurden, erhielt man für eine Reihe von Werthen für die Temperatur in der Mitte des Gefässes die zugehörigen Werthe in der Capillare. Die Messung musste sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur ausgeführt werden, da durch die Heizung eine Aenderung des Temperaturgefälles in der Capillare bedingt wird. Denn bei aufsteigender Temperatur liegt ein Theil der Capillare — das Stück, das zwischen Muffel 2 und 3 liegt — den Flammen näher als das eigentliche Gefäss; es steigt also in diesem Theil die Temperatur schneller und erreicht einen grösseren Werth. Für die Berechnung dieser so bestimmten Temperaturen wurde vorher die electromotorische Kraft des Thermoelements mittels einer Näherungsformel als Function der Temperatur bestimmt. Es zeigte sich später, dass diese eine Näherung vollständig genügte.

Bei der Berechnung der Einwirkung wurde der Raum jeder Capillare in drei Theile getheilt, vom Ansatz der Capillare bis Punkt II (Fig. 5), von Punkt II bis III, endlich von III bis IV; in dem letzten Punkte herrschte Zimmertemperatur. Für jeden Raum wurde dann aus den Beobachtungen die mittlere Temperatur berechnet. Für den ersten konnte, da die Temperaturen an seinen Enden nicht sehr verschieden waren, das Mittel aus beiden genommen werden. Für die beiden anderen, welche das Temperaturgefälle nach aussen enthielten, konnte angenommen werden, dass das Gefälle hauptsächlich durch den leitenden Platindraht bestimmt und demnach der Function $\beta e^{\alpha z}$ gemäss sich gestalten müsse, wenn z die variable Länge und β und α Constanten bedeuten.

Wir bezeichnen die drei Räume mit R_1, R_2, R_3. Die Dimensionen bei dem ersten Gefäss waren:

Digitized by Google

	links vom Gefäss	rechts vom Gefäss
R_1 . . .	75 mm Länge	65 mm Länge
R_2 . . .	100 „ „	87 „ „
R_3 . . .	205 „ „	228 „ „
	Summa 380 mm Länge	380 mm Länge

Es war:

$$R_1 = 0{,}1384 \text{ ccm}$$
$$R_2 = 0{,}1847 \text{ „}$$
$$R_3 = 0{,}4276 \text{ „}$$
$$\text{Summa} = 0{,}7507 \text{ ccm}$$

Die Volumina sind durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Das Lufthermometergefäss wurde hierbei so aufgestellt, dass die Capillaren senkrecht standen. Dann wurde ein verticales Glasrohr parallel daneben aufgestellt und durch eine Glascapillare eine communicirende Röhre hergestellt, deren Verbindung durch einen Dreiweghahn abgesperrt werden konnte. Durch die Niveaustellung des Quecksilbers in der Glasröhre konnte man seine Stellung in dem Porzellangefäss ermitteln und das Quecksilber auf die einzelnen Höhen im Gefäss steigen lassen, bis zu denen man das Volumen ermitteln wollte. Der Dreiweghahn erlaubte dann die im Porzellangefäss befindliche Quecksilbermenge abzulassen und zu wägen. Durch das Eintreten des Quecksilbers durch die enge Glascapillare von unten wurde ein luftfreies Füllen des Gefässes ermöglicht, indem das steigende Quecksilber die Luft durch die zweite Capillare austrieb. Das Volumen des schädlichen Raumes im Glasgefäss wurde in der Weise ermittelt, dass zunächst die Normalstellung des Quecksilbers im Manometergefässe hergestellt und dann die Quecksilbermenge bestimmt wurde, welche erforderlich war, um die schädlichen Räume zu füllen.

Wir bezeichnen die Temperaturen im Punkt I, II, III, wie sie aus den Beobachtungen näherungsweise[1]) berechnet sind, mit T_1, T_2, T_3, die mittleren Temperaturen in R_1, R_2, R_3 mit t_1, t_2, t_3. Dann ist

$$t_1 = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

1) Hierbei ist die Annahme gemacht, dass der schädliche Raum innerhalb des Ofens die Temperatur des Luftgefässes, ausserhalb die des Zimmers besitzt und dass der cubische Ausdehnungscoefficient des Porzellans $3\beta = 0{,}000012$ ist.

Digitized by Google

Ist a die Länge des Raumes R_2, so ist die mittlere Temperatur in ihm:

$$t_2 = \frac{T_3}{a} \int_0^a e^{\alpha z} \, dz = \frac{T_3}{a\,\alpha} (e^{a\alpha} - 1).$$

Es ist:

$$a\,\alpha = \frac{\log \frac{T_2}{T_3}}{\log e},$$

also:

$$t_2 = \frac{\log e}{\log \frac{T_2}{T_3}} (T_2 - T_3);$$

ebenso wenn T_4 die Zimmertemperatur ist, so wird:

$$t_3 = \frac{\log e}{\log \frac{T_3}{T_4}} (T_3 - T_4).$$

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werthe zusammengestellt

T_1	T_2	T_3	t_1	t_2	t_3
		Steigende Temperatur			
		mit leuchtender Flamme			
188°	320°	18°	254°	107°	18°
228	570	36	399	193	26
596	890	92	743	341	45
732	932	135	832	412	58
		mit Gebläse			
1040	1354	220	1197	626	81
1292	1440	288	1366	716	98
1324	1450	287	1387	721	97
		Fallende Temperatur			
1327	854	296	1091	526	99
1132	648	368	940	495	116
684	588	348	636	458	111
556	484	324	520	398	106
484	428	256	456	334	99

Der schädliche Raum R_4 im Glasgefäss, der beständig auf Zimmertemperatur blieb, hatte ein Volumen von 1,2903 ccm, das Luftgefäss V des Thermometers ein solches von 98,32 ccm bei Zimmertemperatur.

Die beobachteten Werthe für die mittlere Temperatur der Räume R_1, R_2, R_3 wurden dann als Functionen von T_1 auf-

Digitized by Google

getragen; alle übrigen Werthe konnten hieraus graphisch interpolirt werden. Es sind hierdurch alle Daten gegeben, welche zur Berechnung des Einflusses des schädlichen Raumes erforderlich sind.

§ 4. Bestimmung der Ausdehnung des Porzellans.

Eine zweite Correction von erheblicher Bedeutung wird von der thermischen Ausdehnung des Porzellans gefordert. Es liegen bisher keine Bestimmungen dieser Grösse für das Berliner Porzellan in höherer Temperatur vor. Es genügt den linearen Coefficienten β zu kennen, weil das homogene Material des Porzellans die Annahme von 3β für den cubischen Coefficienten genügend rechtfertigt.

Für diese Bestimmung wurde ein besonderer Ofen verwendet; dessen Ansicht Fig. 7 zeigt, während Fig. 6 den Grundriss darstellt. Er hatte einen hufeisenförmigen Aufbau aus Mauersteinen *m*, der auf einem Sandsteinpfeiler ruhte. Auf diesem Aufbau lag eine 5 cm dicke kreisförmige Scheibe von Chamotte *n* von 24 cm Durchmesser, welche eine rechteckige Oeffnung von 12 cm Länge und 1 cm Breite hatte. Die Oeffnung wurde mit einem Porzellanstreifen *l* von 15 cm Länge und 4 cm Breite bedeckt, welcher parallel gezogene Striche in der Entfernung von etwa 9 cm trug. Auf der Chamottescheibe stand ein Chamottemantel *o* von konischer Form, dessen unterer Durchmesser 15 cm und dessen oberer nur etwa 4 cm im lichten betrug. Unten hatte der Mantel Einschnitte zum Herauslassen der Heizgase. Ueber den Chamottemantel wurde ein weiterer eiserner Mantel *p* gesetzt, der unten auf einem besonderen Eisenringe *q* ruhte. Oben hatte er eine Oeffnung, welche der des Chamottemantels entsprach, während er seitlich den Rohransatz *r* trug, der die Verbindung mit dem Schornsteine herstellte. Geheizt wurde wieder mit einem Gebläse, welches die schon beschriebene Einrichtung hatte, nur war der Brenner ein gebogenes Eisenrohr *s*, aus dem die Flammen von oben durch die erwähnten Oeffnungen in den Ofen geblasen wurden, um dann durch die Einschnitte in den Zwischenraum nach dem Eisenmantel und von da in den Schornstein abzuströmen. Um den Brenner war ein weites Kupfergefäss *t* gelöthet, durch das beständig frisches Wasser

Digitized by Google

strömte, um die nothwendige Kühlung zu unterhalten und somit das Zurückschlagen der Flamme zu verhüten. Das durch die Flammen erhitzte Porzellan strahlte senkrecht nach unten auf einen Spiegel *u*, welcher die Strahlen horizontal reflectirte; er lag auf einem Metallkasten, der ebenfalls durch fliessendes Wasser gekühlt wurde, und war noch durch Schirme von Asbest vor der Strahlung der dunklen Theile des Ofens geschützt. Ein Meter von dem Spiegel entfernt war ein Comparator *K* (Fig. 6) auf einem Sandsteinpfeiler aufgestellt, auf welchem zwei Fernrohre *V V* senkrecht zur Spiegelrichtung verschiebbar waren. Sie trugen Ocularmikrometer mit festem Faden und einer beweglichen Spitze, welche auf die Marke eingestellt werden konnte. Eine besondere Schwierigkeit machte es, brauchbare Marken auf dem Porzellan zu erhalten, welche auch noch die hohen Temperaturen unverändert ertrugen und dabei gute Einstellung gestatteten. Anfangs hatten wir Chromoxyd gewählt und zogen mit Chromchloridlösung feine Striche, die nachher geglüht wurden. Diese Methode zeigte sich aber als nicht brauchbar, weil in hoher Temperatur die Striche sich nicht mehr deutlich genug von der Platte abhoben. Es wurden deshalb die Porzellanplatten mit einem dünnen Platinüberzug versehen und in diesen mit dem Diamanten die Striche eingeritzt. Die Platinirung geschieht durch mehrmaliges Auftragen von Platinchloridlösung und nachheriges Brennen. Die Platinschicht bietet auch noch ein gutes Mittel, um eine genaue Temperaturmessung auszuführen. Sie wird zu dem Ende mit einem Platindrahte in leitende Verbindung gebracht, und ein Platinrhodiumdraht gegen die Mitte des platinirten Streifens gedrückt. Man ist auf diese Weise sicher, die Temperatur an der berührten Stelle genau zu messen, während man sonst kein Mittel hat, um sich davon zu überzeugen, dass das benutzte Pyrometer die Temperatur der Oberfläche des Porzellans angenommen hat.

Die in der Platinschicht eingeritzten Striche lassen sich auch bei hoher Temperatur mikrometrisch gut einstellen. Bis zu Temperaturen von 1000° halten sich die Platinschichten auch gut, und dieselbe Platte verträgt eine oft wiederholte Erhitzung bis zu dieser Grenze, ohne dass die Deutlichkeit der Marken erheblich abnimmt. Steigt die Temperatur wesent-

Digitized by Google

lich höher, so verschwindet die Platinschicht allmählich und muss nach jeder Heizung erneuert werden. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Bildung von Platinsilicium. Es war deshalb schwierig, bei Temperaturen über 1150° die Marken noch genau einzustellen. Die Messungen sind daher über diese Temperatur nicht ausgedehnt. Die Veränderung der Platinschicht war so stark, dass eine mit einer solchen Schicht überzogene Porzellanplatte, die vor der Erhitzung nur einige Ohm Widerstand hatte, nachher vollständig nichtleitend geworden war. Während der Heizung wurden die Beobachtungsapparate durch Schirme von Asbest vor Strahlung geschützt und nur während der Ablesung die Objective der Fernrohre frei gemacht. Die Heizung ging verhältnissmässig schnell vor sich, und es konnte durch hinreichende Ventilation die Temperatur im Zimmer innerhalb einiger Grade constant gehalten werden. Während der Ablesung der Mikrometer wurde die thermoelectrische Kraft des in der erwähnten Weise angeordneten Thermoelements gemessen. Die erste näherungsweise Berechnung der Temperatur genügte auch hier vollständig.

Die Fernrohre waren so aufgestellt, dass in jedem das Bild einer Marke nicht weit von dem festen Faden des Mikrometers erschien. Die Entfernung der Marke vom festen Faden wurde dann in kaltem und heissem Zustande mikrometrisch gemessen. Aus den Differenzen dieser Werthe ergab sich die Ausdehnung. Die Auswerthung der Mikrometerschraube und die Bestimmung des Abstandes der Marken auf dem Porzellan geschah dadurch, dass an Stelle des Porzellanstreifens ein Maassstab gelegt wurde. Die Beleuchtung im kalten Zustande geschah durch eine Glühlampe.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, und als Beispiel zwei vollständige Beobachtungsreihen aufgeführt.

Es bedeuten:

t_1 die Anfangstemperatur,

t_2 die Endtemperatur,

T die Zimmertemperatur,

d die Fadendistanz in Millimetern,

p die Ausdehnung des Porzellanstreifens in Trommeltheilen der Mikrometerschraube (1 mm = 62,7 p).

Digitized by Google

x die Entfernung der Marken in Millimeter,

δ die Ausdehnung des Porzellanstreifens in Milimetern,

β den linearen Ausdehnungscoefficienten des Porzellans für 1°.

Platten I, IV und V bestanden aus demselben Porzellan wie das zum Lufthermometer benutzte. Die anderen sind von wenig verschiedener Zusammensetzung, und die Werthe jeder Platte stimmen unter sich besser als mit denen anderer Platten überein. Indessen scheinen die individuellen Unterschiede einzelner Platten desselben Materials ebenso gross zu sein, wie die von Platten verschiedener chemischer Zusammensetzung.

Datum	t_1	t_2	t_2-t_1	p	T	x	d	δ	β	Platte
1892										
24./3.	18°	1024°	1006°	23,5	18°	87,83	92,97	0,375		Nr. II
	17	1024	1007	21,4	17	87,83	92,97	0,341		„
	17	1044	1027	21,2	21	87,83	92,97	0,338	0,0000041	„
	17	1080	1063	22,9	21	87,83	92,97	0,365		„
	80	1080	1000	23,2	19	87,83	92,97	0,370		„
	60	1015	955	22,9	20	87,83	92,97	0,365		„
	93	538	445	9,5	20	87,83	92,97	0,152	0,0000039	„
25./3.	20	1051	1031	22,8	20	89,67	92,97	0,364		Nr. III
	86	1051	965	23,8	22	89,67	92,97	0,380	0,0000044	„
	86	1084	998	25,4	25	89,67	92,97	0,405		„
	94	1084	990	24,8	24	89,67	92,97	0,395		„
	86	602	516	11,5	21	89,67	92,97	0,183	0,0000044	„
	25	528	503	13,0	19	89,67	92,97	0,207		„

Für Platte I, IV, V ergaben sich:

	t_2	t_1-t_2	β
I	1062°	1044°	0,0000046
IV	1131°	1023°	0,0000044
IV	1006°	896°	0,0000043
V	1122°	1102°	0,0000047
V	1122°	1031°	0,0000048
V	649°	559°	0,0000048

Die zur Beobachtung erforderliche Constanz der Temperatur konnte nur durch Herstellung eines stationären Zustandes erreicht werden. Es wurden deswegen die Beobachtungen auf zwei Temperaturintervalle beschränkt, von denen das eine von Zimmertemperatur bis zu 500° ging und durch leuchtende Gasflamme ohne Gebläse hergestellt wurde. Das zweite erstreckte sich dann bis zur oberen Grenze. Wie man aus den Tabellen ersieht, kann man keine constanten Unter-

Digitized by Google

schiede des Ausdehnungscoefficienten für die beiden Intervalle annehmen.

§ 5. Berechnung der Resultate.

Bei den Messungen mit dem Lufthermometer wurden zwei Porzellangefässe benutzt, die beide dieselbe Form und fast gleichen Inhalt hatten. Das erste Gefäss ist mit vier verschiedenen Füllungen zehnmal bis über 1300° erhitzt worden, ohne dass es eine bemerkbare Veränderung erlitt. Mit dem zweiten Gefäss sind wir nur einmal bis 1430° gelangt; es war nach der Abkühlung noch unbeschädigt, zerbrach aber nachher leider, weil eine Muffel des Ofens sich verschob. Die Aichung des Thermoelements beruht also über 1300° hinaus auf Beobachtung mit diesem zweiten Gefäss. Höher als 1430° sind wir nicht gegangen, weil mit dem benutzten Gebläse keine höhere Temperatur in unserem Ofen zu erzielen war.

Nicht alle Porzellangefässe waren in gleicher Weise für unsere Zwecke tauglich; es sind mehrere zersprungen, ohne dass sie wesentlich anders behandelt wären als die beiden anderen. Diese zeigen aber, dass man bei Anwendung von zweckmässigen Füllungen mit Porzellangefässen höhere Temperaturen messen kann, als bisher geschehen ist. Wir sind bei den vorliegenden Beobachtungen nicht bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit gelangt, und es ist wahrscheinlich, dass man noch erheblich höher kommt, wenn die im Gefäss eingeschlossene Luft stets unter demselben Druck bleibt und die Vergrösserung des Volumens gemessen wird.

Das erste Gefäss wurde mit trockener Luft gefüllt, die bei 0° eine Spannung von 138,6, 160,1, 141,6 und 152,2 mm Quecksilberdruck hatte. Vor jeder neuen Heizung wurde wieder der Druck der eingeschlossenen Luft bei der Zimmertemperatur beobachtet. Hieraus ergab sich, dass das Volumen des Gefässes keine Veränderung erlitt, da die Abweichungen in die Grenze der Beobachtungsfehler fielen. Als Beispiel seien für zwei Füllungen die Ablesungen an verschiedenen Tagen angeführt, zwischen denen jedesmal eine Heizung liegt. Sie sind auf 0° reducirt,

20. Nov. 1891:	138,5 mm	4. Dec. 1891:	152,1 mm
23. „ 1891:	138,6 „	5. „ 1891:	152,1 „
24. „ 1891:	138,8 „	8. „ 1891:	152,5 „

Digitized by Google

Zum Schlusse wurde das Gefäss aus dem Ofen genommen und in einen Kupferkasten gelegt, um noch Temperaturen von 100° bis — 80° beobachten zu können. Diese wurden theils durch ein Wasserbad, theils durch Kältemischungen und feste Kohlensäure hergestellt. Die Füllung entsprach hier bei 0° einem Druck von 699,1 mm Quecksilber.

Das zweite Gefäss, welches für die Beobachtung höherer Temperatur diente, wurde deshalb nur mit einem Luftquantum von 117,0 mm Druck bei 0° gefüllt.

Vor der Berechnung wurden alle abgelesenen Quecksilberhöhen auf 0° reducirt.

Bedeutet alsdann [1])

V das Volumen des Gefässes beim absoluten Nullpunkt,

v_1, v_2 . . . die Volumen der einzelnen Theile des schädlichen Raums,

T die zu bestimmende absolute Temperatur im Gefässe,

P den Druck der Luft bei der Temperatur T,

t_1, t_2 . . . die absoluten Temperaturen der schädlichen Räume bei der Beobachtung,

$\mathfrak{T}$, $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{t}_1$, $\mathfrak{t}_2$ . . . die entsprechenden Grössen bei 0° (also $\mathfrak{T} = \mathfrak{t}_1 = \mathfrak{t}_2 = \ldots 272{,}5$),

3β den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Porzellans, und legt man für den absoluten Nullpunkt den Werth 272,5° zu Grunde, welcher dem Werthe 0,00667 des Ausdehnungscoefficienten der Luft entspricht, so ist, wenn wir von der Volumenveränderung der schädlichen Räume absehen,

$$P\left(\frac{1+3\beta T}{T} + \frac{1}{V}\sum_1^n \frac{v_n}{t_n}\right) = \mathfrak{P}\left(\frac{1+3\beta\mathfrak{T}}{\mathfrak{T}} + \frac{1}{V}\sum_1^n \frac{v_n}{\mathfrak{t}_n}\right)$$

Die rechte Seite der Gleichung ist für jede Füllung eine Constante.

Da die Grösse

$$\frac{1}{V}\sum_1^n \frac{v_n}{t_n}$$

für jedes Gefäss nur eine bestimmte Function der Temperatur ist (vgl. § 3), so wurde diese nach den oben erhaltenen Werthen für ein bestimmtes Intervall von t berechnet und dann graphisch aufgetragen; es konnte dann ihr Werth für jedes gegebene T aus der so erhaltenen Curve entnommen werden.

1) Weinhold, Pogg. Ann. **149.** p. 195.

Digitized by Google

Für β wurde der Werth 0,0000044 genommen, welcher aus den Beobachtungen an den entsprechenden Platten als bester Mittelwerth erhalten wurde.

Als Beispiel mögen hier drei Beobachtungsreihen folgen;

t ist die in angegebener Weise berechnete Temperatur von 0° an gerechnet,

e die electromotorische Kraft des Thermoelementes A, das sich im Luftthermometergefäss befand, in Mikrovolt.

23. November 1891.

Steigende Temperatur		Fallende Temperatur	
e	t	e	t
590	116°	1800	254°
1720	248°	2650	345°
5540	660°	3800	461°
7810	852°	4790	565°
8630	910°	5080	626°
9630	1011°	6080	688°
10870	1118°	7800	839°
12590	1256°	8640	919°
12930	1275°	9640	1004°
		10570	1083°
		11770	1184°

8. December 1891.

650	115°	3510	433°
1510	215°	4320	517°
2460	316°	5710	656°
7360	796°	8120	868°
8540	901°	9350	979°
9850	1011°	10760	1092°
11800	1174°		
13180	1282°		
13460	1307°		

7. December 1891.

530	103°	2990	381°
1290	194°	4400	531°
2140	287°	5830	660°
3270	409°	7100	782°
4310	521°	8410	897°
5480	630°	9520	1010°
6770	734°	11330	1142°
8370	898°		
10200	1052°		
11750	1182°		
12620	1251°		

Die folgende Tabelle enthält die Werthe der Temperatur als Function der electromotorischen Kraft des Thermoelementes A mit 10 Proc. Rhodiumlegirung, wie sie auf Grund aller angestellten Beobachtungsreihen für die von 500

Digitized by Google

zu 500 Mikrovolt fortschreitenden Werthe des Arguments berechnet worden sind. Eine Uebersicht des Verlaufes zeigt die Curve in Fig. 8.

t	e	$f(e)$	t	e	$f(e)$
−80°	−361	—	816°	7500	818°
0°	0	0°	862°	8000	862°
82°	500	68°	906°	8500	904°
154°	1000	133°	952°	9000	947°
220°	1500	205°	996°	9500	988°
273°	2000	258°	1038°	10000	1030°
329°	2500	316°	1080°	10500	1071°
379°	3000	373°	1120°	11000	1111°
431°	3500	428°	1163°	11500	1151°
482°	4000	482°	1200°	12000	1192°
533°	4500	534°	1241°	12500	1233°
584°	5000	584°	1273°	13000	1273°
633°	5500	633°	1311°	13500	1314°
680°	6000	681°	1354°	14000	1356°
725°	6500	728°	1402°	14500	1397°
774°	7000	773°	1445°	15000	1439°

Die ganze Function dritten Grades

$$f(e) = 13{,}76\,e - 0{,}004841\,e^2 + 0{,}000001378\,e^3$$

stellt die Beziehung zwischen e und t mit ziemlicher Annäherung in dem Intervall von 400° bis 1440° dar. Es lohnt nicht, eine noch genauere Formel zu berechnen, da der Unterschied in der thermoelectrischen Kraft verschiedener Drähte die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen übersteigt und man für jeden eine neue Formel berechnen müsste. (Vgl. § 6.)

Die Richtung der thermoelectromotorischen Kraft ist folgende: es geht der Strom an der heissen Löthstelle vom Platin zum Platinrhodium.

§ 6. Vergleichung verschiedener Thermoelemente.

Eine wichtige Aufgabe war es noch, die Angabe verschiedener Thermoelemente selbst miteinander zu vergleichen.

Es kommen einmal Elemente in Betracht, welche aus demselben Drahtstück hergestellt sind; ferner solche, deren Theile aus verschiedenen Drähten bestanden, welche gleiche Zusammensetzung haben sollten, aber unabhängig von einander hergestellt waren. Endlich wurden noch solche Elemente untersucht. bei denen der eine Theil nicht 10 Proc., sondern 9, 11, 20, 30, 40 Proc. Rhodium enthielt. Sämmtliches Material stammt aus der Platinschmelze von W. C. Heräus in

Digitized by Google

Hanau. Das Material hat sich schon früher als sehr rein herausgestellt. Dagegen ist es technisch mit grossen Schwierigkeiten verbunden, Platinrhodiumlegirungen von derselben Zusammensetzung genau wiederherzustellen.

Die benutzten Platindrähte zeigten beim Erwärmen nur geringe Thomson-Ströme, auch hatten Stücke aus Drähten zweier verschiedener Lieferungen keine Potentialdifferenz gegeneinander, wenn sie zusammengeschweisst waren und ihre Verbindungsstelle erwärmt wurde. Dagegen unterschied sich der Platindraht einer dritten Sendung sehr erheblich von den beiden anderen. Vertauschte man ihn in einem Element gegen einen der beiden ersten Drahtsorten, so brachte dies in der Temperaturangabe bei 1200° eine Aenderung von etwa 40° hervor. Alle Beobachtungen, welche mit diesem Drahte gemacht wurden, sind später unter Benutzung der beiden anderen Drahtsorten wiederholt. Bei den 10 Proc. Rhodiumlegirungen treten beim Erwärmen etwas grössere Thomson-Ströme auf als bei den Versuchen mit reinem Platindraht. Im Ganzen können die Thomson-Ströme bei zwei verschiedenen Elementen aus demselben Platindraht und demselben 10 Proc. Rhodiumdraht im ungünstigsten Falle bei den höchsten Temperaturen einen Unterschied von 5° bewirken, wie ein später folgendes Beispiel zeigt. Zwischen Rhodiumlegirungen verschiedener Lieferungen von angeblich gleichem Gehalt kommen grössere Unterschiede im thermoelectrischen Verhalten vor. Es kann dies aus dem oben angegebenen Grunde nicht auffallen.

In welchem Maasse überhaupt die Thermoelemente von dem Rhodiumgehalt der Legirung abhängen, zeigen die Resultate der weiteren Vergleichung. Es war leider nicht möglich, den Rhodiumgehalt noch über 40 Proc. zu steigern, wenn die Legirung sich noch in Drahtform sollte herstellen lassen, da die Sprödigkeit des Materials mit dem Rhodiumgehalt bedeutend wächst.[1]) Auf alle Fälle scheint es geboten, jeden Platin- und Platinrhodiumdraht vor seinem Gebrauch

1) Nachträglich erhielten wir doch noch einen Draht aus reinem Rhodium. Er zeigte nur einen ganz geringen Thomson-Strom, jedenfalls nicht mehr als reines Platin. Die thermoelectrische Kraft eines Elementes aus Platin und reinem Rhodium theilen wir hier nach einigen vorläufigen Versuchen noch mit.

Digitized by Google

zu prüfen und mit einem Thermoelement zu vergleichen, welches an das Luftthermometer angeschlossen ist.

Die Vergleichung wurde zunächst in der Weise versucht, dass man die Löthstellen der beiden zu vergleichenden Thermoelemente in einem engbegrenzten Theile des Ofens nebeneinander legte. Hierbei wurden die Drähte durch Porzellanröhrchen von einander isolirt und gegen die directen Flammen geschützt. Aber dieselbe Schwierigkeit, welche so oft bei diesen Beobachtungen hervorgetreten war, nämlich selbst in geringer Ausdehnung gleichmässige Temperatur herzustellen, machte sich auch hier geltend. Es wurden deshalb die zu vergleichenden Drähte in einem Punkte sämmtlich zusammengeschweisst, eine Operation, welche im gewöhnlichen Gasgebläse mit einem kleinen mit einem Platinblech bedeckten Hammer ausgeführt wurde. Es konnte dann jede Combination je zweier Drähte zum Stromkreis genommen und ihre thermoelectrische Kraft gemessen werden, während die Enden der übrigen isolirt blieben. Die Drähte wurden durch Porzellancapillaren isolirt, welche aus dem Ofen herausragten und möglichst weit an die gemeinsame Löthstelle herangingen; diese wurde in reinem Quarzsand eingebettet, sodass die Thermoelemente vollständig vor den Flammen geschützt waren. Bei mehreren Vergleichungen wurden auch zweckmässig die Drähte mit ihren Isolirungen in eine Porzellanröhre gebracht, welche quer durch den ganzen Ofen ging und sie vor den Flammen schützte.

Die thermoelectrische Kraft der zu vergleichenden Elemente wurde nicht genau gleichzeitig, sondern abwechselnd kurz nacheinander gemessen und darauf für gleiche Zeit und Temperatur berechnet. Sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur im Ofen waren die nach dieser Methode gewonnenen Resultate vollständig genau. In der folgenden Tabelle sind die Unterschiede aller Elemente gegen das Thermoelement *A* angegeben, das mit dem Luftthermometer direct verglichen war. Die Elemente C_1 und C_2 bestanden aus demselben Platin und derselben 10 Proc. Rhodiumlegirung. Letztere war aber verschieden von der des Elements *A*. Die Elemente *D*, *E*, *F*, *G* und *H* bestehen aus Platin und einer Legirung von angeblich 9, 11, 20, 30 und 40 Proc. Rhodium. Das Element *K* bestand aus Platin und reinem Rhodium. Die Vergleichungen

Digitized by Google

ergaben, dass die thermoelectrische Kraft für hohe Temperatur mit dem Rhodiumgehalt bedeutend zunimmt, während in den niederen Temperaturen die Unterschiede viel geringer sind. Die Zunahme der thermoelectrischen Kraft mit dem Rhodiumgehalt ist von 10 bis 40 Proc. Gehalt ziemlich gleichmässig, sodass es hier für die Wiederherstellung eines constant wirkenden Elementes keine besonders bevorzugte Legirung zu geben scheint.

Den Verlauf der Curven für die einzelnen Elemente zeigt Fig. 9. Sie gibt die Differenzen der thermoelectrischen Kraft der Elemente gegen das Element *A* als Abscisse in Mikrovolt.

A 10 Proc. Rh.	C_1-A 10 Proc. Rh.	C_2-A 10 Proc. Rh.	*D*—*A* 9 Proc. Rh.	*E*—*A* 11 Proc. Rh.	*F*—*A* 20 Proc. Rh.	*G*—*A* 30 Proc. Rh.	*H*—*A* 40 Proc. Rh.	*K*—*A* 100 Proc. Rh.
1000	+ 60	—	—	+100	—	− 20	+ 40	—
2000	+110	+ 90	+ 60	+160	+ 110	+ 60	+ 170	—
3000	+140	+110	+ 80	+210	+ 170	+ 250	+ 380	750
4000	+160	+130	+ 40	+250	+ 320	+ 490	+ 670	1100
5000	+190	+160	− 120	+300	+ 500	+ 770	+1010	1550
6000	+180	+150	− 300	+340	+ 670	+1100	+1390	2100
7000	+170	+130	− 390	+380	+ 850	+1500	+1840	2750
8000	+160	+120	− 490	+410	+1050	+1960	+2340	3400
9000	+150	+110	− 590	+440	+1280	+2450	+2910	4050
10000	+130	+ 80	− 720	+460	+1520	+2980	+3520	4800
11000	+ 90	+ 40	− 900	+490	+1760	+3510	+4170	5550
12000	+ 60	0	−1040	+510	+2010	+4060	+4760	6400
13000	+ 40	− 10	—	+550	+2300	+4600	+5490	7000
14000	+ 20	− 20	—	+590	+2580	+5210	+6280	—
15000	0	—	—	+600	—	+5970	+7040	—

§ 7. Bestimmung der Schmelzpunkte einiger Metalle.

Um an die älteren Temperaturbestimmungen Anschluss zu gewinnen, wurden noch die Schmelzpunkte einiger Metalle bestimmt. Das Thermoelement gab ein Mittel an die Hand auch bei Anwendung geringer Mengen des Metalls den Schmelzpunkt zu bestimmen. Die genaueste Beobachtung des Schmelzpunktes schien erreichbar, wenn ein kurzes Stück des zu prüfenden Materials als Verbindung der Drähte des Thermoelements mit diesen zusammengeschmolzen wurde. Es war anzunehmen, dass die geringe Ausdehnung des leitenden Zwischenstückes die Gleichmässigkeit der Temperatur sicherte, sodass die thermoelectrischen Kräfte der beiden Verbindungs-

Digitized by Google

stellen, soweit sie von dem fremden Metall herrühren, sich gegenseitig aufheben mussten. Der Schmelzunkt musste sich dann in scharfer Weise durch die Stromunterbrechung anzeigen. Die auf diese Weise unternommenen Beobachtungen gaben aber nur bei Gold sichere Resultate. Bei Silber und Kupfer entstand in der Nähe des Schmelzpunktes ein ausserordentliches Schwanken der thermoelectrischen Kraft, welches eine genaue Beobachtung erschwerte und keine übereinstimmenden Ergebnisse brachte. Namentlich waren die Schwankungen bei Kupfer derartig stark, dass die Beobachtung nach dieser Methode hier ganz aufgegeben werden musste. Diese Erscheinungen können unter Berücksichtigung der Thatsache, dass sie bei Gold ganz fehlen, wohl nur aus chemischen Umsetzungen wie Oxydationen der untersuchten Metalle, welche neue electromotorische Kräfte hervorrufen können, erklärt werden.

Es wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen. Eine Porzellankapsel, welche aus zwei aufeinander passenden Halbkugeln von 40 mm Durchmesser und 5 mm Wandstärke bestand, war mit feinen Löchern zum Hindurchlassen von Drähten versehen. In diese wurden zwei nach der angegebenen Methode verglichene Thermoelemente geführt und die ganze Kapsel mit Quarzsand bedeckt. Bei der Erhitzung zeigte sich dann, dass die beiden Elemente so wenig von ihren verglichenen Werthen abwichen, dass beide dieselbe Temperatur haben mussten.

Dann wurden an die Stelle des einen Elements zwei Platindrähte gebracht, durch die Löcher in die Porzellankugel eingeführt und hier durch ein Stück des zu schmelzenden Metalls verbunden. Die Verbindung geschah ohne Anwendung eines dritten Metalls durch Zusammenschmelzen. Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, dass die Legirungen von Platin mit einem der untersuchten Metalle jedesmal höher schmelzen, als das nicht mit Platin legirte reine Metall, sodass durch die Entstehung einer Legirung an den Verbindungstellen kein Fehler zu befürchten war. Die beiden Platindrähte wurden ausserhalb des Ofens mit einem Element und einem Galvanoskop zu einem Stromkreis verbunden. Es wurde alsdann der Ofen angeheizt, und die Temperatur mittels

Digitized by Google

des Thermoelements in dem Augenblick bestimmt, wo das Galvanoskop die Unterbrechung des Stromkreises und damit den Schmelzpunkt des Metalls anzeigte. Die mit Gold gemachten Beobachtungen ergaben fast dieselben Werthe, wie die nach der ersten Methode erhaltenen, während die von Silber jetzt unter einander eine grössere Uebereinstimmung zeigten als früher. Für Kupfer ergaben sich dagegen noch immer bedeutendere Abweichungen. Alle drei Metalle wurden in Drahtform angewendet. Die qualitative Analyse ergab für Gold eine Spur Kupfer, für Silber eine Spur Eisen, während das electrolytische Kupfer sich als rein erwies. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werthe angegeben, indem unter I die nach der zuerst beschriebenen, unter II die nach der zweiten Methode bestimmten aufgenommen sind.

Für Gold ergibt sich als Mittelwerth aller Beobachtungen 1072° als Schmelzpunkt, für Silber als Mittelwerth der nach II gemachten Beobachtungen 968°, für Kupfer 1082°.

Die erste Spalte enthält die Bezeichnung der zur Temperaturbestimmung benutzten Thermoelemente (vgl. § 6), die zweite ihre Angaben reducirt auf Element *A* und die dritte die hiernach sich ergebenden Schmelzpunkte

Element	*e* Mikrovolt	Schmelzpunkt	Element	*e* Mikrovolt	Schmelzpunkt
	Gold I			**Silber I**	
E	10460	1075°	*C*	9310	980°
„	10460	1075°	„	9290	978°
„	10410	1071°	„	9100	961°
„	10460	1075°	„	9180	968°
C	10410	1071°		**Silber II**	
„	10440	1073°			
C_3	10390	1069°	*D*	9170	967°
„	10430	1072°	„	9180	968°
„	10420	1072°	„	9150	966°
E_3	10440	1073°	„	9110	962°
„	10450	1074°	„	9180	968°
„	10420	1072°	C_3	9260	975°
			„	9190	969°
	Gold II			**Kupfer II**	
C_3	10320	1064°	*D*	10530	1082°
„	10400	1070°	„	10470	1078°
„	10360	1067°	„	10500	1080°
			„	10620	1090°

Digitized by Google

Zur Vergleichung seien hier noch die Bestimmungen älterer Beobachter angeführt:

	v. d. Weyde (1879)	Pictet (1879)	Violle (1879)	Erhard und Schertel	Ledebur (1881)	Callendar (1892)
Gold	1250°	1100°	1035°	1075°	—	1037°
Silber	—	—	954°	954°	960°	982°
Kupfer	1093°	1050°	1054°	—	1100°	—

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Ausdehnung der Gase bei niedrigen Drucken; von G. Melander.*

Unter allen Forschern, welche die Ausdehnung der Gase studirt haben, ist Regnault der Einzige, dessen Untersuchungen sich auf einen niedrigeren Druck als denjenigen der Atmosphäre erstreckt haben. Auf Grund seiner Versuche hat er folgende Gesetze aufgestellt:

1. Die Ausdehnungscoefficienten der Gase sind untereinander nicht gleich gross, wie man bisher angenommen hat; sie differiren im Gegentheil bedeutend untereinander;

2. man erhält oft für ein und dasselbe Gas verschiedene Werthe für den „Ausdehnungscoefficienten bei constantem Druck" und für den „Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volumen";

3. bei der Luft und allen anderen Gasen, *mit Ausnahme des Wasserstoffgases*, nimmt der Ausdehnungscoefficient in demselben Maasse zu, wie die Dichtigkeit vermehrt wird;

4. die Ausdehnungscoefficienten der verschiedenen Gase nähern sich einem gemeinschaftlichen Grenzwerthe bei weiterer Verdünnnng. [1])

Es lässt sich wider diese Versuche Regnault's einwenden, dass er bei niedrigen Drucken nur die Luft untersucht hat und dass er die Verdünnung nicht weiter als bis zu einem Druck von

1) Mémoires de l'Academie **21.** 1847. Von den übrigen hierhergehörenden Untersuchungen sind zu beachten: Dalton, Gilb. Ann. **12.** p. 313. 1802; Gay-Lussac, Ann. de chim. (1) **43.** p. 137.; Gilbert, Gilb. Ann. **14.** p. 267. 1803; Rudberg, Pogg. Ann. **41.** p. 558, 1837 und **44.** p. 119. 1838; Magnus, Pogg. Ann. **55.** p. 1. 1842; Jolly, Pogg. Ann. Jub. p. 82. 1874; Rechnagel, Pogg. Ann. **123.** p. 155. 1864; Mendeleeff und Kajander, Compt. rend. **82.** p. 450, 1876 und Ber. chem. Ges. **10.** p. **31.** 1877; Rowland, On the mechanical equivalent of heat, by Henry A. Rowland. Cambridge 1880; Chappuis, Trav. et mém. du bureau intern. des poids et mesures **6.** 1888; Andrews, Phil. Trans. **159.** p. 575. 1869 und **166.** p. 421—449. 1876; Amagat, Ann. de chim. (4) **29.** p. 246. 1873. Obgleich die drei Letztgenannten von besonderem Interesse sind, muss ich sie hier doch übergehen.

Digitized by Google

110 Atm. getrieben hat. Er hat hierbei übrigens die Methode für Ausdehnung unter constantem Volumen angewandt; diese Methode aber gibt nur für Gase, welche dem Gesetze Mariotte's streng folgen, dieselben Werthe für den Ausdehnungscoefficienten, wie die Methode für Ausdehnung bei constantem Druck. Die von Regnault für dasselbe Gas bei demselben Druck erhaltenen Werthe für den Ausdehnungscoefficienten stimmen ausserdem nicht gut miteinander überein und er führt selbst hinsichtlich der Bestimmungen bei 110 Atm. speciell an [1]) dass er die Werthe in geeigneter Weise combinirt habe, um auch für diesen Druck das Gesetz hervortreten zu lassen. Da nun ausserdem das Wasserstoffgas laut Regnault's eigener Ansicht eine Ausnahme vor dem Gesetze bildet, so habe ich darin ein genügendes Motiv für eine neue Untersuchung des Ausdehnungscoefficienten verdünnter Gase erblickt.

Als ich meinen Entwurf zu einer solchen Untersuchung Herrn Prof. Sundell vorlegte, unterstützte er denselben auf das Wärmste und versprach mir mitzuwirken, namentlich bei der Glasbläserarbeit. Ich benutze diese Gelegenheit um sowohl ihm als auch dem Prof. Lemström, welcher einen Arbeitsplatz und die nöthigen Apparate mir zur Verfügung stellte, meine Erkenntlichkdit auszusprechen.

Meine Absicht war, für eine Anzahl Gase den mittleren Ausdehnungscoefficienten zwischen 0° und 100° C. für einen Druck zwischen 1 Atm. und ca. 5 mm zu bestimmen. Ich wollte bei diesen Versuchen der Controlle wegen zwei Methoden benutzen, welche beide den wahren Ausdehnungscoefficienten der Gase angeben sollten, obschon das Gas bei ihnen sich in verschiedener Weise ausdehnen konnte.

Nach der einen Methode sollte das Gas in dem sogenannten Kochapparat denselben Druck bei 0° und bei 100° beibehalten, das Volumen aber sollte bei der Erwärmung zunehmen. Bei der anderen Methode sollte das Volumen so weit wie möglich constant bleiben, der Druck aber bei der Erwärmung wachsen. Erstere Methode, welche derjenigen Regnault's bei „constantem Druck" entspricht, lasse ich hier

---

1) l. c. p. 100.

Digitized by Google

unbeschrieben, weil ich infolge eines Fehlers in der Construction des Apparates nur wenige und unbefriedigende Versuche damit anstellen konnte.

Der für die zweite Methode hergerichtete Apparat wurde bei den unten angeführten Versuchen vollkommen unverändert beibehalten, nur mit der Ausnahme, dass die Stellung des Reservoirs im Kochapparat vor der Untersuchung des Wasserstoffgases unbedeutend verändert wurde. Ich beschreibe daher den Apparat wie er bei den Wasserstoffgasuntersuchungen benutzt wurde.

Beschreibung des Apparates.

In Fig. 1 a. f. S. ist links Sundell's Quecksilberpumpe [1]), welche sich zu Untersuchungen an verdünnten Gasen sehr gut eignet, weil sie es gestattet beliebig kleine Mengen Gase zu entleeren oder eintreten zu lassen, und sehr geringe Drucke zu messen. Diese Pumpe steht einerseits in Verbindung mit der äusseren Luft durch zwei dreifache Waschflaschen mit Schwefelsäure; andererseits mit dem zur Messung der Ausdehnung eigentlich bestimmten Apparat. Letzterer in Fig. 2 ebenfalls abgebildet, besteht aus drei verschiedenen Theilen, dem *Kochapparat*, dem *Vergleicher* und dem *Compressor*.

Der Kochapparat, Fig. 1 und 2, rechts, besteht 1. aus einem Behälter aus Weissblech zur Entwickelung von Dampf. Dieser Behälter ist dem von Regnault ähnlich, mit der Ausnahme, dass er oben mit zwei Dampfcylindern, statt einem versehen ist. Der kleinere Cylinder war für die in Frage kommenden Untersuchungen überflüssig, weil aber der Kochapparat für einen doppelten Zweck angefertigt war, wollte ich ihn nicht für die gegenwärtigen Beobachtungen vereinfachen. Diese Dampfcylinder bestehen aus zwei dicken Röhren aus Weissblech mit doppelten Wänden, oben geschlossen und in zwei Hälften horizontal zerschnitten, von denen die obere den Deckel zu der unteren bildet. Die beiden Theile der letzteren sind an eiserne Ringe gelöthet, von denen die unteren mit Kautschuckplatten versehen sind. Durch Gewichte kann man so die Deckel gegen die Dampfcylinder andrücken. Der kleinere Deckel ist für sich allein abgebildet (Fig. 1 links vom

1) Acta societatis Scient. Fennicae. 14. und 15.

Digitized by Google

Kochapparat). Der Boden der beiden inneren Cylinder der Dampfcylinder besteht aus messingenen Drahtnetzen, welche den zur Erzeugung einer Temperatur von 0° angewandten

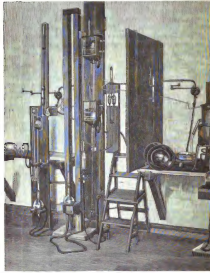


Fig. 1.

Schnee verhindern in den inneren Behälter des Kochapparates zu fallen. Bei der Temperatur von 100° dringt der in diesem Behälter sich entwickelnde Dampf in die inneren Behälter der Dampfcylinder, geht darauf durch die in den inneren Scheide-

Digitized by Google

wänden der Deckel freigelassenen Oeffnungen und durchläuft in seiner ganzen Länge die Zwischenräume zwischen den beiden Scheidewänden der Dampfcylinder, um aus dem Kochapparat durch die Röhren am Boden denselben auszutreten.

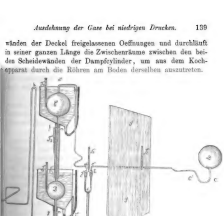


Fig. 2.

Das Manometer ist an dem Kochapparat zwischen den beiden Dampfcylindern angebracht. Sein offenes Ende, welches mit einer Millimeterscala versehen ist, taucht in einen mit destillirtem Wasser gefüllten Trog (Fig. 1).

Der Kochapparat kann mit zwei Brennern geheizt wer-

Digitized by Google

den. Der Kolben B in dem grossen Dampfcylinder ruht auf einem mit gummirtem Stoff bekleideten eisernen Dreifuss. Der Hals dieses Kolbens ist nach unten gekehrt und an ein mit Kautschuk umgebenes Capillarrohr $c\ c'\ c''$ (Fig. 2) gelöthet. Dieses Rohr durchsetzt bei c' die beiden Scheidewände des Dampfcylinders und setzt den Kolben in Verbindung mit dem Vergleicher.

In Fig. 1 sieht man gleichfalls den kleinsten Cylinder mit allem Zubehör (den Röhren, dem Kolben, dem Thermometer, dem Behälter mit seinem Träger), obgleich diese während der Untersuchungen beseitigt waren.

Zwischen den beiden Dampfcylindern, an der Röhre $c\,c'$, befestigte man das Thermometer T_7, sodass sein Reservoir dieselbe Höhe hatte, wit der Punkt c' dieser Röhre.

Wie oben gesagt wurde, steht der Kochapparat in Verbindung mit dem Vergleicher mittels der Capillarröhre $c\,c'\,c''$. Um den Einfluss der Ausstrahlung des Kochapparates zu vermindern, ist eine hölzerne Schutzwand $S\,S'$ zwischen diesem und den Vergleicher angebracht. Das Thermometer T_6 ist an dieser Schutzwand befestigt.

Der *Vergleicher* (siehe Fig. 1 und 2) besteht aus einer gabelförmigen Röhre $F\,e\,E\,e'$, deren beide parallelen Zweige einen inneren Durchmesser von 22 mm in ihren oberen Theilen F und E haben. Diese Röhren F und E sind beide versehen mit einer an dem Inneren der Röhren, ganz nahe an deren oberen Enden angelötheten Spitze aus schwarzem Glase. Die Gipfeltheile dieser Spitzen, nach unten gekrümmt, sind bestimmt als Merkzeichen zu dienen. Das hinter den schwarzen Spitzen befestigte weisse Papier dient dazu die von denselben reflectirten Bilder in aller ihrer Klarheit erscheinen zu lassen. Sie fallen mit den Axen der Röhren zusammen und sind genau in derselben horizontalen Ebene angebracht, bevor man den Vergleicher befestigte. Dies wurde mehrere Male controllirt, indem man den Vergleicher mit Quecksilber bis zu jenen Punkten füllte. Der dritte Arm $e\,e'$ des Vergleichers ist vermittelst einer Kautschukröhre, welche diese Röhre mit dem Quecksilberbehälter R' verbindet, verlängert. Der Behälter R' lässt sich mit Hülfe eines Flaschenzuges vertical verschieben; für empfindlichere Einstellungen

Digitized by Google

ist die Kautschukröhre mit einer elastischen Zange k versehen, mit Hülfe welcher man die Höhe des Quecksilbers im Vergleicher bequem verändern kann. Dank dieser Anordnung kann man vor einer jeden Beobachtung das Quecksilber in beiden Röhren FE steigen lassen und dadurch den Einfluss der Capillarität beseitigen.

Das Thermometer T_5, dessen Kugel ebenso hoch wie die schwarzen Spitzen liegt, ist zwischen den Röhren F und E befestigt.

Während die Röhre E mit dem Kochapparate verbunden ist, steht die Röhre F durch das Capillarrohr dd' in Verbindung mit dem Kolben C des Compressors.

Der *Compressor* (siehe Fig. 1 und 2) besteht aus zwei Kolben C und D, welche durch eine cylindrische Röhre ff' mit einander in Verbindung stehen. Die Kugel D ist unten verlängert durch die ebenfalls cylindrische Röhre gg'. Das Volumen von D verhält sich zum Volumen von C beinahe wie 100 α zu 1. Um diese Kugeln auf einer so gleichmässigen Temperatur wie möglich zu erhalten, sind sie je von einem aus galvanisirtem Eisenblech angefertigten, mit Wasser gefüllten, Behälter umgeben, dessen Vorderseite mit Glas verschlossen ist. Die trichterförmigen Böden dieser Behälter sind beide mit zwei kleinen Kanälen versehen, von denen die einen in der Mitte die entsprechenden Röhren verschliessen, die anderen zur Entleerung der Behälter dienen.

Die an Spiegeln getheilten Millimeterscalen mm und $m'm'$, sind hinter den Röhren ff' und gg' vertical befestigt.

Die Röhren gg' stehen durch die Röhre ii' und eine Kautschukröhre in Verbindung mit dem Quecksilberbehälter R'', der oben mit einer Chlorcalcium enthaltenden Röhre versehen ist. Diesen Behälter kann man auch vertical längs eines Supports verschieben. Die Röhre ihh', welche aus der Verzweigung kommt, verbindet den Vergleicher mit der *Trockenkugel* der Quecksilberpumpe. Diese Kugel enthält Phosphorsäureanhydrid.

Das Thermometer T_4 zeigt die Temperatur im Kolben C; das Thermometer T_2 diejenige im Kolben D. Die Kugeln beider Thermometer liegen in Wasser, ganz an dem Kolben und in derselben Höhe wie die Mittelpunkte der Kolben. Das Thermometer T_3 misst die Temperatur des in der Röhre ff'

Digitized by Google

enthaltenen Gases und das Thermometer T_1 die des Gases in der Röhre $g\,g'$.

Der Vergleicher und der Compressor sind beide an an der Wand befestigten Consolen angebracht.

Verlauf der Untersuchungen. Nachdem der Apparat mit recht trockenem Gase gefüllt ist, umgibt man den Kolben B und seinen Hals bis c' mit schmelzendem Schnee. Kurz darauf unterbricht man die Verbindung mit der Quecksilberpumpe, indem man das Quecksilber im Compressor bis zur Hälfte der Röhre $g\,g'$ steigen lässt. Nachdem der Druck im ganzen Apparat gleich geworden ist, hebt man das Reservoir R, um das Quecksilber des Vergleichers mit den schwarzen Spitzen in Berührung zu bringen.

Beiläufig zwei Stunden später beobachtet man die Thermometer T_4, T_3, T_5, T_2, T_1 in der hier angegebenen Reihenfolge. Darauf bringt man den Druck des Gases im Kochapparat und Compressor genau auf dieselbe Höhe, indem man das Volumen des Gases im Compressor ein wenig verändert, bis die schwarzen Spitzen des Vergleichers gleichzeitig in genauem Contact mit ihrem im Quecksilber reflectirten Bilde erscheinen. Die feinsten Regulirungen des Quecksilbers im Vergleicher geschehen mit Hülfe der Zange k und man endigt stets, indem man das Quecksilber gleichzeitig in beiden mit dem Vergleicher parallelen Zweigen steigen lässt. Nachdem der Druck im ganzen Apparat gleich gemacht ist, verzeichnet man von neuem die Temperatur der Thermometer in der Reihenfolge T_1, T_2, T_5, T_3, T_4 und darauf diejenige der Thermometer T_6 und T_7 und endlich die Stellung des Quecksilbers in der Röhre $g\,g'$. Alle diese Verrichtungen müssen so schnell als möglich geschehen, um die Erwärmung durch die Gegenwart des Beobachters zu vermeiden.

Diese Aufzeichnungen und Manipulationen sind in derselben Reihenfolge zwei- oder dreimal nach einander in Zwischenräumen von 10 bis 15 Minuten auszuführen.

Hiernach giesst man eine bestimmte Quantität Wasser auf den Kolben B, um den denselben umgebenden Schnee schmelzen zu lassen. Dieser und das durch das Schmelzen des Schnees erzeugte Wasser tröpfelt durch das Netz des inneren Cylinders in den unteren Behälter des Kochapparates.

Digitized by Google

Man entfernt die übrigen Theile des Schnees, setzt die Deckel auf die Röhren, verzeichnet den Wasserstand im Manometer und zündet anfangs den einen und eine halbe Stunde später den anderen Brenner an.

Hierauf muss der Apparat sorgfältig überwacht werden, indem das im Behälter des Kochapparates enthaltene Gas durch die Erwärmung sich ausdehnt und das Quecksilber im Zweige *Ee* des Vergleichers zum Fallen und im Zweige *Fe* zum Steigen bringt. Um indessen einen gleichförmigen Druck im ganzen Apparat zu unterhalten, muss man das Gas im Compressor comprimiren, indem man sein Volumen in demselben Verhältniss vermindert, wie der Druck im Kochapparate steigt. Man vergrössert also den Druck gleichförmig in allen Theilen des Apparates, damit das Volumen des Gases im Kochapparat fast constant bleibt. Zu diesem Zwecke lässt man das Quecksilber in Kolben *D* steigen, indem man das Reservoir *R''* allmählich erhebt. Darauf werden die verschiedenen Niveaus des Quecksilbers in den Röhren *Ee* und *Fe* bis zur Höhe der schwarzen Spitzen zurückgeführt, denn diese beiden sind in der That durch die Erhöhung des Druckes im Apparate gesunken.

Nach etwa zweistündigem Kochen stellt man vorläufig die Niveaus des Quecksilbers ein, um die Gleichförmigkeit der Drucke von neuem herzustellen. Zu diesem Zwecke lässt man das Quecksilber im Compressor bis zu einer gewissen Stelle in der Röhre *ff'* steigen. Eine halbe Stunde darauf beobachtet man das Thermometer, verzeichnet die Temperaturen der Thermometer T_4, T_3, T_5 in der angeführten Reihenfolge, verändert um ein weniges das Volumen des Gases im Compressor, bis man mit Hülfe der Pincette so weit gelangt ist, die schwarzen Spitzen des Vergleichers zu gleicher Zeit genau mit ihren im Quecksilber reflectirten Bildern in Contact zu bringen. Nach der Herstellung gleicher Drucke beobachtet man die Temperaturen der Thermometer T_5, T_3, T_4, T_6, T_7 und verzeichnet die Stellung des Quecksilbers in der Röhre *ff'*, das Sinken des Wassers im Manometer und die Barometerhöhe.

Dieselben Beobachtungen sind zwei- bis dreimal nach einander mit 10 und 15 Minuten Zwischenzeit zu wiederholen.

Digitized by Google

Nach beendigter Kochung verzeichnet man die Wasserhöhe im Manometer.

Berechnung der Experimente. Würden die Temperaturverhältnisse der verschiedenen Volumina, mit Ausnahme derjenigen des Kochapparates, bei allen Experimenten unverändert verbleiben, so würde die Berechnung von α sehr einfach sein. Diese Annahme lässt sich aber in der Praxis nicht streng durchführen. Deshalb muss man bestimmen, welchen Werth α bei den betreffenden Temperaturen der verschiedenen Theile des Apparates hat.

Bezeichnen wir mit M_0 die Masse, p den Druck und 0^0 die Temperatur eines constanten Volumens v eines Gases, dessen Dichtigkeit D_0 sein möge, so erhalten wir die Gleichung

$$M_0 = D_0 v.$$

Wir nehmen nun den Druck als veränderlich an, während das Volumen und die Temperatur constant bleiben. Sei p der neue Druck und D_{p_0} die entsprechende Dichtigkeit, so wäre die im Volumen v enthaltene Masse des Gases:

$$M_1 = D_{p_0} v = \frac{D_0 p}{p_0} v,$$

falls das Mariotte'sche Gesetz streng richtig wäre. Ist dies nicht der Fall, so erhalten wir jedenfalls das Verhältniss:

$$M_1 = \frac{D_0 \varphi(p\,0)}{p_0} r.$$

Nehmen wir die Temperaturen als veränderlich an, während der Druck und das Volumen constant bleiben, so würden wir für die in der Capacität r enthaltene Masse M des Gases bei einer Temperatur t und unter dem Drucke p die Formel:

$$M = \frac{D_0 \varphi(p\,0)}{p_0 (1 + \alpha_p t)} v \quad (1)$$

erhalten, in welcher α_p der Coefficient der Ausdehnung des Gases bei dem constanten Druck p ist.

Bei Anwendung dieser Formel auf alle Theile des Apparates könnte man den Ausdruck für die Massen des Gases links und rechts vom Vergleicher finden, im Falle die Capacität v

1) Ich verdanke diese Formel dem Hrn. Prof. A. F. Sundell, welcher in einem amtlichen Gutachten über meine Doctordissertation (De la dilatation des gaz, Helsingfors 1889) sie als die geeignetste bezeichnet hat.

Digitized by Google

eines jeden Theiles des Apparates im Verlauf der ganzen Untersuchung unverändert bleibe. Weil diese Annahme nicht richtig ist, so tritt die Nothwendigkeit ein, der

1. durch den Temperaturwechsel des umgebenden Gases und
2. durch die Zusammendrückung des Gases infolge der Ungleichheit des äusseren und inneren Druckes, herbeigeführten Veränderung der Capacität Rechnung zu tragen.

Sei also v_0 ein beliebiges Volumen bei der Nullstellung des Apparates, für den Fall, dass der äussere und der innere Druck gleich sind; β der Coefficient der Ausdehnug der Hülle, so erhält man für die Capacität bei t^0 des in Frage stehenden Theiles den Werth:

$$v = v_0 (1 + \beta t).$$

Nimmt dagegen der innere Druck p des in einer Hülle eingeschlossenen Gases ab, während der äussere Druck P constant bleibt, so wechselt das ursprüngliche Volumen der Hülle durch die Zusammendrückung des Glases. Der Coefficient dieser Veränderung des Volumens ist nothwendig eine Function der Drucke P und p der Form und der Dimensionen der Hülle, sowie der Dicke und der Elasticität des Glases. Bezeichnen wir mit $\psi\ (Pp)$ die Function von P und p, welche den Coefficienten der Comprimirung der verschiedenen Theile des Apparates darstellt, so erhalten wir für die entsprechende Capacität bei der Temperatur t^0 die Formel:

$$v = v_0 (1 + \beta t)[1 + \psi (Pp)]. \tag{2}$$

Setzen wir diesen Werth von v in die Formel (1) ein, so wird:

$$M = \frac{D_0 \varphi (p\,0)}{p_0 (1 + \alpha_p t)} v_0 (1 + \beta t)[1 + \psi (Pp)]. \tag{3}$$

Wird diese Formel auf alle Theile des Apparates angewandt, so kann man den Ausdruck für die Massen des Gases links und rechts vom Vergleicher finden. Es sei nun

v_1 die Capacität bei Null des Theiles der Röhre $g g'$, welche im Augenblick, wo das Niveau des Quecksilbers sich in der Röhre befindet, ganz mit Gas erfüllt ist. Dann hat man in jedem einzelnen Falle den Werth dieses veränderlichen Volumens bestimmt durch Ablesen der Lage des Niveaus der Spiegelscala $g g'$ gegenüber.

Digitized by Google

v_2 die Capacität beim Nullpunkt des Kolbens D von g bis f'.

v_3 Die Capacität beim Nullpunkt der Röhre $f\,f'$.

v_3' Die Capacität beim Nullpunkt des Theiles der Röhre $f\,f'$, welcher mit Gas erfüllt ist, wenn das Niveau des Quecksilbers sich in dieser Röhre befindet. Man hat in jedem einzelnen Falle den Werth dieses veränderlichen Volumens bestimmt durch Ablesen der Lage des Niveaus auf der Spiegelscala $f\,f'$.

v_4 die Capacität beim Nullpunkt des Kolbens C von f bis d'.

v_5 die Capacität beim Nullpunkt der Kapillarröhre $d\,d$ und des mit Gas gefüllten Theiles der Röhre F (über der schwarzen Spitze).

v_6 die Capacität beim Nullpunkt des mit Gas gefüllten Theils der Röhre E und der Capillarröhre $c''\,c'$ bis zum Schirm $S\,S'$.

v_7 die Capacität beim Nullpunkt der Capillarröhre $c''\,c'$ von dem Schirm bis c'.

v_8 die Capacität beim Nullpunkt des Kolbens B bis c und der Capillarröhre von c bis c'. Es sei ferner [1])

t_1 die Temperatur von v_1, erhalten durch den Durchschnitt aller Ablesungen vom Thermometer T_1 vor und nach der Regulirung des Druckes.

t_2 die Temperatur von v_2, erhalten durch den Durchschnitt der Ablesungen vom Thermometer T_2.

$t_3\ t_3'$ die Temperatur vor v_3 oder v_3' erhalten durch die Durchschnittszahlen der Ablesungen des Thermometers T_3.

$t_4\ t_4'$ die Temperaturen von v_4, erhalten durch die Durchschnittszahlen der Ablesungen des Thermometers T_4.

$t_5\ t_5'$ die Temperaturen von v_5, erhalten durch die Durchschnittszahlen der Ablesungen des Thermometers T_5.

$t_6\ t_6'$ die Temperaturen von v_6, welche mit $t_5\ t_5'$ identisch sind.

$t_7\ t_7'$ die Temperatur von v_7, erhalten durch die Durchschnittszahlen der Ablesungen der Thermometer T_6 und T_7.

---

1) Die mit einem Accent versehenen Temperaturen beziehen sich auf den Augenblick, wo das Reservoir des Kochapparates auf dem Siedepunkt gehalten wird; diejenigen ohne Accent auf den Augenblick, wo das Reservoir sich auf dem Nullpunkt befindet.

Digitized by Google

t_8 t_8' die Temperaturen von v_8. Man hat immer $t_8 = 0$ und t_8' gleich der Siedetemperatur des Wasser für den Augenblick.

Die den Aufzeichnungen t_1' und t_2' entsprechenden Temperaturen haben in dieser Berechnung keine Verwendung gefunden.

Wie ich in der Beschreibung des Verlaufes der Untersuchungen weiter oben angegeben habe, befand sich das Niveau des Quecksilbers in dem Augenblick, wo der Kochapparat mit Schnee gefüllt war, in dem Compressor an einer Stelle der Röhre $g\,g'$. Man hatte mithin in diesem Augenblick folgende mit Gas gefüllte Volumina:

Links vom Vergleicher:	Rechts vom Vergleicher:
Die Volumina v_1, v_2, v_3, v_4, v_5 deren Temperaturen t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 waren.	Die Volumina v_6, v_7, v_8 deren Temperaturen t_6, t_7, t_8 waren.

Der Druck des Gases bei diesen Volumen ist nicht mit genügender Genauigkeit bekannt, wir wissen aber, dass derselbe in dem betreffenden Augenblicke offenbar derselbe rechts wie links vom Vergleicher ist. Mit Beibehaltung der früheren Bezeichnungen kann man vermittels der Formel (3), den Ausdruck für die in einem jeden dieser Volumina enthaltene Gasmasse bestimmen.

Es sei p der gemeinschaftliche Druck in allen Theilen des Apparates, so hat man, mit Benutzung der Formel (3) für die Summe M_1 der in den Volumen v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, welche unter einander communiciren, enthaltenen Gasmassen den Ausdruck:

$$M_1 = \frac{D_0}{p_0}\varphi(p\,0)\left[\frac{v_1(1+\beta t)(1+\psi_1(Pp))}{1+\alpha_p t_1} + \frac{v_2(1+\beta t_2)(1+\psi_2(Pp))}{1+\alpha_p t_2} + \frac{v_3(1+\beta t_3)(1+\psi_3(Pp))}{1+\alpha_p t_3} + \frac{v_4(1+\beta t_4)(1+\psi_4(Pp))}{1+\alpha_p t_4} + \frac{v_5(1+\beta t_5)(1+\psi_5(Pp))}{1+\alpha_p t_5}\right]. \quad (3)$$

worin ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4, ψ_5 die Coefficienten der Compression der Volumina v_1, v_2, v_3, v_4, v_5 sind.

In derselben Art findet man den Ausdruck der anderen Masse M_{II} des in den Volumen v_6, v_7, v_8, welche ebenfalls

Digitized by Google

untereinander communiciren, eingeschlossenen Gases. Man hat, indem man $t_8 = 0$ setzt,

$$(5)\quad \begin{cases} M_{II} = \dfrac{D_0}{p_0}\, q(p0)\Big[\dfrac{v_6(1+\beta t_6)(1+\psi_6(Pp))}{1+\alpha_p t_6} + \dfrac{v_7(1+\beta t_7)(1+\psi_7(Pp))}{1+\alpha_p t_7} \\ \qquad\qquad + v_8\,(1+\psi_8\,(Pp))\Big], \end{cases}$$

wo ψ_6, ψ_7, ψ_8 die Coefficienten der Compression der entsprechenden Volumina sind.

Im Augenblick, wo das Reservoir B des Kochapparates von Dampf eingehüllt war, befand sich das Niveau des Quecksilbers in der Röhre ff' des Compressors. Das Gas füllte folglich in diesem Augenblick die folgenden Volumina:

Links vom Vergleicher:	Rechts vom Vergleicher:
Die Volumina v_3', v_4', v_5', deren Temperaturen t_3', t_4', t_5' waren.	Die Volumina v_6', v_7', v_8', deren Temperaturen t_6', t_7', t_8' waren.

Der Druck des Gases im Kochapparate war durch die Erhitzung bis zum Werthe p' gestiegen, man hatte aber gleichzeitig das Gas im Compressor genau bis zu demselben Drucke comprimirt. Man erhielt folglich in diesem Falle einen gemeinschaftlichen Druck für das ganze Gas. Benutzt man nochmals dieselbe Formel (3), so erhält man folgenden Ausdruck für die unveränderlichen Massen M_I links und M_{II} rechts vom Vergleicher:

$$(6)\quad \begin{cases} M_I = \dfrac{D_0}{p_0}\, q(p'0)\Big[\dfrac{v_3'(1+\beta t_3')(1+\psi_3(Pp'))}{1+\alpha_{p'} t_3} + \dfrac{v_4(1+\beta t_4')(1+\psi_4(Pp'))}{1+\alpha_{p'} t_4'} \\ \qquad\qquad + \dfrac{v_5(1+\beta t_5')(1+\psi_5(Pp'))}{1+\alpha_{p'} t_5'}\Big] \end{cases}$$

$$(7)\quad \begin{cases} M_{II} = \dfrac{D_0}{p_0}\, q(p'0)\Big[\dfrac{v_6(1+\beta t_6')(1+\psi_6(Pp'))}{1+\alpha_{p'} t_6'} + \dfrac{v_7(1+\beta t_7')(1+\psi_7(Pp'))}{1+\alpha_{p'} t_7'} \\ \qquad\qquad + \dfrac{v_8(1+\beta t_8')(1+\psi_8(Pp'))}{1+\alpha_{p'} t_8'}\Big]. \end{cases}$$

Die Gleichungen (4) und (6) geben einen Ausdruck für $q(p'0)/q(p0)$.

Aus den Gleichungen (5) und (7) ergibt sich ein anderer Ausdruck für $q(p'0)/q(p0)$. Vergleicht man diese beiden Gleichungen miteinander, so erhält man die Gleichung zwischen

Digitized by Google

α_p, α_p', die richtigen Volumina der verschiedenen Theile des Apparates und den Temperaturen der in diesen Volumen enthaltenen Gasmassen. Wir wollen nun jene Volumina und Temperaturen als bekannt voraussetzen. Man erhält dann einen Ausdruck. welcher, mit Ausnahme von α_p und α_p', nichts weiter einschliesst, als die bekannten Volumina und Temperaturen. Diese Gleichung lässt sich für α_p und α_p' nicht anders lösen, als durch Versuche. Wir aber lösen sie in Bezug auf den Coefficienten α_p' von t_8'. Man erhält solcherart:

$$\alpha_{p'} = \frac{\dfrac{V_8'}{K\left(\dfrac{V_6}{1+\alpha_p t_7} + \dfrac{V_7}{1+\alpha_p t_7} + V_8\right) - \left(\dfrac{V_6'}{1+\alpha_{p'} t_6'} + \dfrac{V_7'}{1+\alpha_{p'} t_7'}\right)} - 1}{t_8'}$$

wo

$$K = \frac{\dfrac{V_3'}{1+\alpha_{p'} t_3'} + \dfrac{V_4'}{1+\alpha_{p'} t_4'} + \dfrac{V_5'}{1+\alpha_{p'} t_5'}}{\dfrac{V_1}{1+\alpha_p t_1} + \dfrac{V_2}{1+\alpha_p t_2} + \dfrac{V_3}{1+\alpha_p t_3} + \dfrac{V_4}{1+\alpha_p t_4} + \dfrac{V_5}{1+\alpha_p t_5}}$$

(8)

$$\begin{aligned}
V_1 &= v_1(1+\beta t_1)(1+\psi_1(Pp)) \\
V_2 &= v_2(1+\beta t_2)(1+\psi_2(Pp)) \\
V_3 &= v_3(1+\beta t_3)(1+\psi_3(Pp)) & V_3' &= v_3'(1+\beta t_3')(1+\psi_3(Pp')) \\
V_4 &= v_4(1+\beta t_4)(1+\psi_4(Pp)) & V_4' &= v_4'(1+\beta t_4')(1+\psi_4(Pp')) \\
V_5 &= v_5(1+\beta t_5)(1+\psi_5(Pp)) & V_5' &= v_5'(1+\beta t_5')(1+\psi_5(Pp')) \\
V_6 &= v_6(1+\beta t_5)(1+\psi_6(Pp)) & V_6' &= v_6'(1+\beta t_6')(1+\psi_6(Pp')) \\
V_7 &= v_7(1+\beta t_7)(1+\psi_7(Pp)) & V_7' &= v_7'(1+\beta t_7')(1+\psi_7(Pp')) \\
V_8 &= v_8(1+\psi_8(Pp)) & V_8' &= v_8'(1+\beta t_8')(1+\psi_8(Pp'))
\end{aligned}$$

Diese sind die vollständigen Formeln für die Berechnung von α_p'. Da der Coefficient für die Compression ψ eine etwas verschiedene Function für die verschiedenen Theile des Apparates ist, müsste man sämmtliche Coefficienten kennen, um α_p vermittels der Formeln (8) berechnen zu können. Da jedoch die Bestimmung dieser Coefficienten durch vorläufige Versuche schwierig ist und die theoretische Berechnung derselben mehr oder weniger willkürlich, stets aber mühselig, so kann man sämmtliche Functionen ψ annähernd als gleich für denselben Unterschied des äusseren und des inneren Druckes annehmen. Man begeht in der That durch diese annähernde Schätzung nur einen Irrthum von untergeordneter Bedeutung.

Digitized by Google

Setzt man

$$\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \psi_4 = \psi_5 = \psi_6 = \psi_7 \psi_8 ,$$

so geht diese Function von den Ausdrücken für α_p und K ganz aus.

Ist der Ausdehnungscoefficient β des Glases und die Volumina durch vorläufige Versuche bekannt und die Temperaturen direct beobachtet, so kann man α_p vermittels der Formeln (8) berechnen. Man muss daher den bekannten Werth für α_p und α_p' im Gliede rechts einführen. Der durch die Annahme eines und desselben etwas ungenauen Werthes für α_p und α_p' begangene Fehler beeinflusst aber ganz unbedeutend das Resultat, falls man den Temperaturwechsel ausserhalb des Kochapparates recht gering annimmt. Man hat zu diesem Zwecke die Ballons C und D mit wassergefüllten Hüllen umgeben und ausserdem den Arbeitsraum bei möglichst constanter Temperatur erhalten. Um den Fehler infolgedessen, dass der erhaltene Werth von dem im Gliede rechts eingeführten Werth für α abhängt, möglichst zu reduciren, gilt es immer einen dem wahren Werthe des Coefficienten der dem in Frage stehenden Drucke entsprechenden Ausdehnung des Gases so nahe als möglich kommenden Werth zu finden. Deshalb habe ich in die Berechnung der Versuche bei dem anfänglichen Druck für den Coefficienten der Ausdehnung den nächstliegenden bekannten Werth angenommen. Der Mittelwerth der so erhaltenen Resultate ist der Reihe nach bei der Berechnung der folgenden Versuche eingeführt etc., sodass der Durchschnitt der Ergebnisse der früheren Experimente stets für die Berechnung der folgenden benutzt ward.

Da die Function $\varphi(p\,0)$ in den Formeln (8) gänzlich fortgelassen ist, kann man daraus die Schlussfolgerung ziehen, dass der für α_p erhaltene Werth von dem Mariotte'schen Gesetz nicht abhängig ist. Die Art und Weise, in welcher die Formeln 1—8 hergeleitet sind, haben uns übrigens den Beweis geliefert, dass der für α_p' erhaltene Werth derjenige „Coefficient der Ausdehnung bei constantem Druck" ist, welcher dem Drucke p' des zur Temperatur des Siedepunktes des Wassers erhitzten Gases entspricht.

In Betreff der Bestimmungen des Coefficienten der Ausdehnung des Glases, der Messungen der Capacitäten der ver-

Digitized by Google

schiedenen Theile des Apparates, der Correctionen der Hülfsthermometer, der Berechnung der Siedetemperatur des Wassers, des Einflusses der etwaigen Fehler, sowie der Einzelheiten der Beobachtungen, muss ich auf die Originalabhandlungen *„De la dilation des gaz“* und *„Etudes sur la dilation de l'hydrogène à des pressions inférieures à la pression atmospherique“* (Acta Soc. Scient. Fennicae) hinweisen.

Experimentelle Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten der Luft. Zunächst wurden alle Theile des Apparates und namentlich das Quecksilber getrocknet. Darauf wurde während acht Tagen der Apparat viele male bis zu sehr geringem Druck ausgepumpt und nach jedesmaligem Auspumpen Luft hineingelassen, welche durch zwei dreifache Geissler'sche Trockenflaschen voll Schwefelsäure und eine zur Luftpumpe gehörende, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Kugel gegangen war. Während des Auspumpens wurde das Reservoir innerhalb des Kochapparates bei einer Temperatur von 100° C. gehalten. Die zu untersuchende Luft war mithin trocken, nicht aber ihres gewöhnlichen Gehaltes an Kohlensäure beraubt. Als Anfangswerth bei der Ausrechnung von α_p' des atmosphärischen Druckes ward der Werth $\alpha = 0.003670$ angewandt.

Nach der ersten Beobachtungsreihe, deren Ergebniss in der Tab. I angeführt ist, pumpte ich noch zweimal aus und liess die Luft durch denselben Trockenapparat wie bei den vorherigen Versuchen eintreten. Die Tab. II enthält die Resultate dieser neuen Serie.

Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure. Der Apparat verblieb unverändert mit Ausnahme des Trockenapparates. Die Kohlensäure wurde durch Zersetzung von Carrareschem Marmor vermittels Chlorwasserstoffsäure in einem Kipp'schen Gasentwickelungsapparate dargestellt. Das Gas ging durch zwei mit destillirtem Wasser gefüllte Waschflaschen, die früher benutzten Geissler'schen mit Schwefelsäure gefüllten Trockenröhren und ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid. Das Gas wurde sonst in derselben Weise wie die Luft eingeführt. Nachdem die Luft aus dem Gasentwickelungsapparate sorgfältig ausgetrieben worden, wurde der Apparat zu wiederholten malen mit Kohlensäure gefüllt. Als Ausgangswerth bei der Berechnung von α_p für atmosphärischen Druck wurde Regnault's Werth

Digitized by Google

$\alpha = 0{,}0037099$ angewandt. Die Ergebnisse findet man in der Tab. III.

Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten von Wasserstoffgas. Letzteres wurde wesentlich nach derselben Methode hergestellt, wie von Chappuis bei der Darstellung seines Wasserstoffgasthermometers.[1]) Um das Wasserstoffgas zu trocknen und die Luft aus dem Apparate vollständig auszutreiben, wurde eine Verbindung zwischen den verschiedenen Theilen des Apparates hergestellt und der Apparat 15 mal nacheinander ausgepumpt und gefüllt. Das eingelassene Gas ging durch zwei concentrirte Kalilauge enthaltende Trockenflaschen und eine U-förmige horizontale, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Röhre. Die Beobachtungen beim Anfangsdruck sind berechnet mit Hülfe des Werthes $\alpha = 0{,}003651832$, welchen Chappuis für einen Druck von 999 mm erhalten hat. Die Resultate ergeben sich aus der Tab. IV.

Die Columnen der Tabellen enthalten unter p den Druck bei 0°, unter p' den für 100° berechneten Druck in Millimetern, die mittleren Werthe für $\alpha_{p'}$ und unter Δ die wahrscheinlichen Fehler dieser Mittelwerthe.

I. Atmosphärische Luft.

p	p'	$\alpha_{p'}$	Δ
752	1027,7	0,0036660	—
376	513,7	0,0036624	± 0,0000005
260	355,2	0,0036606	± 0,0000005
170	232,2	0,0036594	± 0,0000002
100	136,6	0,0036630	± 0,0000003
78	106,6	0,0036657	± 0,0000009
51,8	70,8	0,0036717	± 0,0000008
29,1	38,8	0,0036853	± 0,0000018
13,2	18,1	0,0037172	± 0,0000025
6,6	9,1	0,0037627	± 0,0000022

II. Atmosphärische Luft.

749	1023,4	0,0036642	± 0,0000004
254	346,9	0,0036580	± 0,0000004
101	138,0	0,0036634	± 0,0000004
75	102,5	0,0036645	± 0,0000002
18,6	25,5	0,0036895	± 0,0000007
5,8	7,98	0,0037666	± 0,0000021

1) Chappuis, l. c. p. 135.

Digitized by Google

III. Kohlensäure.

p	p'	$\alpha_{p'}$	Δ
749	1028,1	0,0037264	± 0,0000005
347	474,9	0,0036856	± 0,0000004
267	365,2	0,0036803	± 0,0000004
169,5	231,7	0,0036701	± 0,0000004
101,5	138,7	0,0036657	± 0,0000002
55,8	76,2	0,0036641	± 0,0000009
18,1	24,7	0,0036753	+ 0,0000015

IV. Wasserstoff.

764,5	1043,6	0,0036504	± 0,0000002
351,7	480,1	0,0036518	± 0,0000001
191,0	260,8	0,0036547	± 0,0000002
111,7	152,5	0,0036548	± 0,0000004
48,4	66,2	0,0036595	± 0,0000006
20,1	27,4	0,0036721	± 0,0000022
9,3	12,8	0,0037002	± 0,0000019

Uebersicht der Ergebnisse. Aus den obigen Tabellen ergibt sich:

1. Der wahre Ausdehnungscoefficient der Luft nimmt mit dem Druck ab, bis dieser einen Werth von beiläufig 232 mm erreicht hat; unter diesem Werth nimmt der Ausdehnungscoefficient mit abnehmendem Drucke zu.

2. Der wahre Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure vermindert sich mit dem Drucke bis zu einem Drucke von beiläufig 76 mm, worauf der Ausdehnungscoefficient bei abnehmendem Drucke steigt.

3. Der wahre Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffgases wächst, sobald der Druck sich verringert, wenigstens solange der Druck 1043,6 mm nicht übersteigt.

Das Gesetz, nach welchem der Ausdehnungscoefficient der Gase mit dem Drucke constant abnimmt, erscheint nicht exact, wenigstens für die oben angegebenen Gase. Es scheint mir, als ob im Gegentheil dieser Ausdehnungscoefficient ein Minimum hat, welches für verschiedene Gase einem verschiedenen Drucke entspricht. Schon Regnault selbst fand, dass das Wasserstoffgas sich von seinem Gesetze abweichend verhielt, und erwägt man, dass die Abweichung des Wasserstoffgases von dem Mariotte'schen Gesetze ebenfalls den übrigen Gasen entgegengesetzt ist, so dürfte man daraus folgern können, dass das Minimum des Ausdehnungscoefficienten des Wasserstoffgases

Digitized by Google

einem Drucke entspricht, welcher höher als 1043,6 mm ist. Es ergibt sich bereits aus den Untersuchnngen von Andrews, Amagat und Chappuis, dass das Gesetz der Ausdehnung der Gase bei höherem Drucke nicht so einfach ist, wie Regnault annahm. Diese Forscher haben gefunden, dass der Ausdehnungscoefficient auch bei Temperaturänderungen verschieden ist. Andrews hat z. B. zugleich gezeigt, dass der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure bei einer Temperaturänderung von 64° C. bis 100° C. ein Maximum bei einem Drucke von 145,5 Atmosphären hat.

Helsingfors, 5. September 1892.

Digitized by Google

IX. *Ueber das specifische Gewicht und die Schmelzwärme des Eises; von J. v. Zakrzevski.*

(Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau.)

Führt man dem Eiscalorimeter von Bunsen eine bestimmte Wärmemenge W zu, so bewirkt diese eine Volumveränderung des Inhaltes des Apparates, welche, durch das Gewicht G_q des eingesaugten Quecksilbers gemessen, sich aus der Formel ergibt:

$$G_q = \frac{W}{C_e}\left(\frac{S_q}{S_e} - \frac{S_q}{S_r}\right), \tag{1}$$

worin S_q, S_e und S_r die specifischen Gewichte des Quecksilbers, Eises und Wassers bei 0° C., C_e die Schmelzwärme des Eises bedeuten.

Nimmt man W gleich der Wärmeeinheit und sind die übrigen Grössen auf der rechten Seite der Gleichung bekannt, dann ergibt sich der entsprechende Werth von $G_q = \mu$, welchen wir das calorimetrische Quecksilberäquivalent dieser Wärmeeinheit nennen wollen, als eine ein- für allemal constante Grösse, vorausgesetzt, dass das specifische Gewicht des Eises im Eiscalorimeter, wie auch seine Schmelzwärme wirklich in jedem Apparate und im Laufe der Zeit constant und unveränderlich bleiben. Zu der Zeit, als Bunsen[1]) sein Instrument construirt hat, war weder das specifische Gewicht des Eises, noch seine Schmelzwärme mit genügender Schärfe bestimmt; beide Zahlen verdanken wir erst diesem Experimentator. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Eises erdachte er ein neues, sehr sinnreiches und äusserster Genauigkeit fähiges Verfahren, welches die Zahl 0,91674 für diese Grösse bei 0° C. lieferte, die Schmelzwärme aber berechnete er aus der oben angeführten Formel, indem er in das Calorimeter eine bekannte Wärmemenge W brachte und das dadurch hervorgerufene G_q beobachtete.

1) Bunsen, Pogg. Ann. **141.** p. 1. 1871.

Digitized by Google

Die so gefundene Zahl ist 80,025, ausgedrückt in mittleren Grammcalorien.[1])

Setzt man diese beiden Zahlen, wie auch $S_r = 0{,}99987$, $S_q = 13{,}5953$, $W = 1$ in (1) ein, so bekommen wir $\mu = 15{,}41$ mgr.

Man erhält natürlich μ direct bei jeder Aichung eines Eiscalorimeters, indem man das Gewicht des eingesaugten Quecksilbers durch die vorher bekannte zugeführte Wärmemenge dividirt. Die auf diesem Wege von verschiedenen Forschern erhaltenen Zahlen stimmen aber keineswegs mit der oben angeführten Zahl überein, wie es folgende kurze Zusammenstellung beweist: Schuller und Wartha[2]) finden 15,44 mgr, Than[3]) beobachtet 15.42; Velten[4]) 15,45 bis 15,50; ich[5]) fand 15,57 (als Mittelwerth von 15.56 bis 15,58), Staub[6]) endlich gibt sogar 15,26 an.

Diese Zahlen gehen zu stark auseinander, und ich glaube es für ausgeschlossen halten zu dürfen, die ganze Divergenz der immer doch sorgfältig angestellten Versuche nur auf zufällige oder gar Beobachtungsfehler zurückzuführen. Es erscheint vielmehr wahrscheinlich, dass die Annahme der Constanz und Unveränderlichkeit der Schmelzwärme, oder des specifischen Gewichtes, oder auch beider dieser Grössen nicht zutreffend ist. Wir wissen, dass die Schmelzwärme des Eises mit dem Drucke, unter welchem das Schmelzen vor sich geht, sich ändern muss.

1) Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass in der Definition der Wärmeeinheit ein Missverständniss in Bunsen's oben citirter Abhandlung vorkommt. Er sagt nämlich ausdrücklich (p. 2) „. . . . in Calorien, als deren Einheit im Folgenden stets die Wärmemenge angenommen ist, welche 1 gr Wasser von 0° C. aufnimmt, um sich auf 1° C. zu erhitzen . . . ." und weiter (p. 191) „. . . . um die specifische Wärme einer Substanz zu ermitteln, ist es am einfachsten, die Wärmemenge in Scalentheilen ein- für allemal zu bestimmen, welche 1 gr Wasser bei seiner Abkühlung von 1° C. auf 0° C. abgibt. . . ." Aus den Versuchen (p. 23) ersieht man aber, dass er sich eigentlich der mittleren Grammcalorie bedient.

2) Schuller und Wartha, Wied. Ann. **2.** p. 359. 1877.

3) Than, Wied. Ann. **13.** p. 84. u. **14.** p. 393. 1881.

4) Velten, Wied. Ann. **21.** p. 31. 1881.

5) Zakrzewski, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie. April 1891. Es soll hier bemerkt werden, dass in meinem Apparate auf dem Eise ein Druck von etwa 60 cm Quecksilber lastete.

6) Staub, Inaug.-Dissert. Zürich. 1890.

Digitized by Google

diese Aenderung ist aber, der Theorie zufolge, so klein, dass sie bei den hier möglicherweise vorkommenden Druckdifferenzen verschwindend klein und unbestimmbar bleiben müsste. Es ist aber wohl denkbar, dass sie auch von der Dichte oder krystallinischen Structur des Eises abhängig sein kann. Was nun das specifische Gewicht anbetrifft, so scheinen schon Bunsen's Bestimmungen desselben darauf hinzudeuten, dass es von der Temperatur, bei welcher das Wasser zum Gefrieren kam, abhängig ist: wir sehen dort nämlich, dass dies specifische Gewicht um so grösser wird, je tiefere Temperatur beim Gefrieren des Wassers herrschte, obwohl das Eis nachher viele (bis 12) Stunden in der Temperatur Null verblieb. Hierbei wäre vielleicht auch die eigenthümliche Veränderung zu berücksichtigen, die mit dem Eise im Calorimeter im Laufe der Zeit vor sich geht und die von allen Beobachtern bemerkt wurde. Nach den Untersuchungen von R. Emden[1]) unterliegt es keinem Zweifel, dass dabei eine Umlagerung der Molecüle des Eises, eine spontane Umkrystallisirung desselben stattfindet. Ob dieselben von Aenderungen des specifischen Gewichtes begleitet werden, darüber können nur eigens zu diesem Zwecke angestellte Versuche entscheiden. Vor allen Dingen beeinflusst aber die Veränderlichkeit des specifischen Gewichtes des Eises im Calorimeter bedeutend, und zwar viel mehr, als eine etwaige procentisch gleiche Veränderung der Schmelzwärme, das calorimetrische Quecksilberäquivalent, was die beiden Differentialquotienten beweisen:

$$\frac{\partial \mu}{\partial C_e} = -\frac{1}{C_e^2}\left(\frac{S_q}{S_e} - \frac{S_q}{S_r}\right) = -0{,}000193 \tag{2}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial S_e} = -\frac{1}{C_e}\frac{S_q}{S_e^2} = -0{,}202. \tag{3}$$

An der Hand dieser Formeln ersieht man, dass die Genauigkeit, welche Bunsen bei seiner Bestimmung des specifischen Gewichtes des Eises erreicht hat, noch zu klein ist, um μ mit genügender Schärfe berechnen zu können[2]); die

1) R. Emden, Ueber das Gletscherkorn. Denkschr. der Schweiz. Naturforscher-Ges. **33.** 1892.

2) Hier wäre zu bemerken, dass die Berechnung von μ an sich keine praktische Bedeutung hat, das vielmehr, wie oben angegeben, Bunsen selbst aus μ und S_e C_e berechnet.

Digitized by Google

Abweichungen der einzelnen Beobachtungen betragen nämlich bei ihm bis 0,00015, was in μ schon eine Differenz von 0,03 mg bewirkt.

Im Folgenden will ich nun einige Bestimmungen des specifischen Gewichtes des Eises beschreiben, bei denen ich die Methode derart verfeinert habe, dass die Ergebnisse der Messungen die gewünschte Präcision völlig erreicht haben. Die Vorzüge der Form, welche ich dem Apparate gegeben habe, gegenüber der ursprünglichen Gestalt bei Bunsen, bestehen in Folgendem: Erstens ist das Gewicht sowohl des Glases wie auch des Sperrquecksilbers bedeutend geringer, also auch die Gewichtsbestimmung des zu gefrierenden Wassers mit grösserer Genauigkeit ausführbar; zweitens vermeidet man die Verwendung eines immer unsicheren Absperrens des Quecksilbers durch einen Korkstöpsel und eines Gummischlauches beim Auskochen des Wassers, der durch längeres Verweilen in siedendem Wasser dessen Reinheit beeinflussen kann; drittens endlich wird die Temperatur während der ganzen Zeit des Gefrierens regulirbar und genau angebbar.

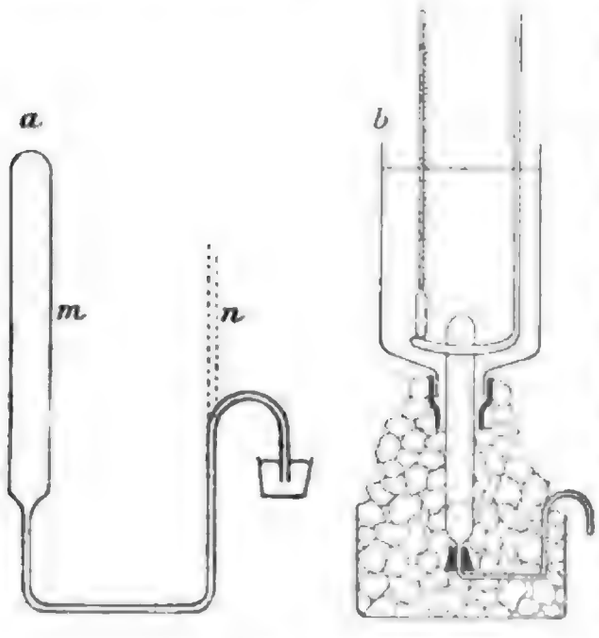


Fig. 1.

Der Apparat selbst ist in Fig. 1 *a* und *b* abgebildet. Eine dünnwandige Glasröhre *m* von 14 cm Höhe und 1,5 bis 1,8 cm Durchmesser ist an eine 1 mm weite Capillare angeschmolzen, die anfänglich zweimal unter rechtem Winkel gebogen ist, wie in der Zeichnung durch punktirte Linien angedeutet. In diese werden einige Kubikcentimeter Quecksilber und etwa ein Drittel des Volumens destillirtes Wasser eingesaugt, sodann wird sie vertical mit der Spitze *n* nach unten aufgestellt, die Spitze in kochendes destillirtes Wasser getaucht und das Wasser in *m* in heftiges Sieden versetzt. Nachdem fast alles Wasser verdampft ist, wird die Flamme abgestellt und nun füllt sich das

Digitized by Google

Gefäss mit ausgekochtem Wasser. Zeigten sich noch Spuren von Luft in der Capillare, so wurde das Kochen wiederholt, dann das Wasser in *m* um einige Grade unter die Zimmertemperatur abgekühlt und der Apparat in die Stellung Fig. 1 *a* gebracht. Das Quecksilber sperrt jetzt eine Quantität luftfreien Wassers gänzlich ab; durch gelindes Erwärmen wird das in der Capillare unter dem Quecksilber überbleibende Wasser ausgetrieben, die Capillare getrocknet und ihr offenes Ende in der aus der Figur ersichtlichen Weise nach unten gebogen. Dreimalige Wägung: zuerst des leeren Gefässes, nachher mit Quecksilber und endlich nach der Füllung mit Wasser lieferte das Gewicht des zu gefrierenden Wassers und des Sperrquecksilbers. Jetzt erwärmte man das Wasser soweit, bis das Quecksilber aus der Spitze *n* herausragte, worauf sie in ein abgewogenes Quecksilbernäpfchen eingetaucht wurde. Nun wurde das Ganze mit reinem, fein gestossenem Eise umgeben und zur Abkühlung etwa eine Stunde stehen gelassen; durch abermalige Gewichtsbestimmung des Quecksilbernäpfchens habe ich mich überzeugt, dass die Volumänderung des Inhaltes des Apparates schon nach einer halben Stunde ganz unmerklich bleibt. [1])

Bekanntlich unterliegt gut ausgekochtes und in reinem Glasgefäss fast unbeweglich eingeschlossenes Wasser sehr starker Unterkühlung; um es dennoch bei einer dem Gefrierpunkte möglichst nahen Temperatur zum Gefrieren zu bringen, musste man den Erstarrungsprocess durch Erzeugen eines kleinen Eisklümpchens im oberen Theile der Röhre *m* einleiten. Dies wurde dadurch erreicht, dass man an das genannte Ende eine kurze, etwas weitere Glasröhre mittels Gummiringes aufsetzte, in dasselbe etwas Aether goss und nun die Temperatur desselben durch Einwerfen kleiner Stückchen fester Kohlensäure solange herabsetzte, bis das Wasser in *m* zu gefrieren anfing. Dann wurde die Röhre mit Aether entfernt, das erzeugte Eis soweit abgeschmolzen, bis nur ein ganz kleines Körnchen verblieb und endlich dieser Theil der Röhre 2—3 cm tief in den Thermostat Fig. 1 *b* geschoben.

1) Natürlich wird das jetzt eingesaugte Quecksilber bei der p. 160 erwähnten Correction mit berücksichtigt.

Digitized by Google

Es ist dies eine etwa 1,5 l fassende Glasflasche mit abgesprengtem Boden und ziemlich weitem, ganz kurz abgeschnittenem Halse. Auf den Hals ist ein kurzes Stück eines Gummischlauches aufgeschoben, der so weit ist, dass ihn die Röhre *m* wasserdicht schliesst, während er doch mit sanfter Reibung verschiebbar bleibt.

In diesem Thermostaten befindet sich die Kältemischung aus Wasser, Kochsalz und fein gestossenem Eise, ein Rührer, der durch einen Wassermotor etwa 30mal in der Minute bewegt wird und ein Thermometer nach Beckmann mit einer Theilung in 0,01° C., dessen Nullpunkt vor dem Versuche sorgfältig bestimmt wurde. Bei einiger Uebung und genügender Sorgfalt lässt sich die Temperatur der Mischnng durch allmähliches Zusetzen von Eis und Salz stundenlang fast ganz constant erhalten. In einem Versuche z. B., in welchem etwa 23,8 g Wasser bei — 0,7° C. zum Gefrieren gebracht werden sollten, betrugen die Schwankungen derselben während über 7 Stunden höchstens 0,01° C.

Das Gefrieren ging sehr langsam, aber regelmässig vor sich, von den Wänden der Röhre aus gegen die Axe derselben, um welche sich ein mehr oder weniger stumpfer, mit der Spitze nach aufwärts gerichteter Conus bildete. Stufenweise wurde die Röhre immer tiefer in den Thermostaten geschoben, wobei ihr unteres Ende immer mit Eis umhüllt blieb, bis endlich alles Wasser gefroren war und einen wasserhellen Eiscylinder bildete. Das Ende des Gefrierens wurde auf die Weise beobachtet, dass das Quecksilbernäpfchen etwas tiefer gestellt wurde, sodass die Spitze der Capillare neben dem Niveau des Quecksilbers stand; bemerkte man nun, dass das Ausfliessen des Quecksilbers gänzlich aufhörte, so wurde die Temperatur noch eine halbe Stunde constant erhalten, nachher das Näpfchen durch ein anderes, ebenfalls gewogenes ersetzt, der Apparat aus der Kältemischung herausgenommen, das Eis durch Strahlung einer Gasflamme geschmolzen und endlich das Ganze wiederum mit Eis umgeben und durch eine Stunde stehen gelassen. Der Gewichtszuwachs des ersten und die Gewichtsverminderung des zweiten Näpfchens differirte gewöhnlich nur um wenige Milligramme; zur Berechnung wurde der Mittelwerth genommen, dem noch eine kleine Correction

Digitized by Google

wegen Volumveränderung des Glasgefässes und überbleibenden Sperrquecksilbers bei der beobachteten Temperatur angebracht werden musste.

Das specifische Gewicht des Eises bei der beobachteten Temperatur ergab sich aus der Formel

$$S_e = \frac{G_r S_r S_q}{S_q G_r + G_q S_r}, \tag{4}$$

in welcher G_r und G_q das Gewicht des zu gefrierenden Wassers und ausgestossenen, bez. eingesaugten Quecksilbers, S_r und S_q die oben angegebenen Zahlen bedeuten. Alle Wägungen wurden mit Normalgewichten ausgeführt und auf den leeren Raum reducirt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	G_r	G_q	T	S_e
1	23,81562 g	29,37579 g	− 0,705° C.	0,916710
2	13,57495 „	16,74360 „	− 0,700° „	0,916713
3	15,00401 „	18,51421 „	− 0,699° „	0,916708
4	15,00401 „	18,44422 „	− 4,720° „	0,916995

Der Mittelwerth aus den Messungen 1 bis 3 ergibt für das specifische Gewicht des Eises bei − 0,701° C. : 0,916710. Aus dieser Zahl und dem Ergebnisse des Versuches 4 berechnet sich der kubische Ausdehnungscoefficient des Eises zu 0,000077 und damit das specifische Gewicht des Eises bei 0° C. zu:

0,916660.

Der hier gefundene Ausdehnungscoefficient ist bedeutend kleiner als die gewöhnlich angeführten. Berücksichtigt man aber einerseits die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der angewandten Methode im Gegensatze zu den so ziemlich rohen Bestimmungen von Brunner[1]) und Struve[2]), andererseits aber den sehr geringen Einfluss dieser Zahl auf die zu bestimmende Grösse, so wird man kaum Anstand nehmen, die oben angegebene Zahl für das specifische Gewicht des Eises bei 0° C. als die zuverlässigste zu betrachten.

1) Brunner, Pogg. Ann. **64.** p. 113. 1845.
2) Struve, Pogg. Ann. **66.** p. 298. 1845.

Digitized by Google

Weitere Untersuchung über den Einfluss, welchen äussere Umstände, wie Druck oder niedrigere Temperatur beim Gefrieren, wie auch längeres Verbleiben des frisch entstandenen Eises in der Temperatur Null Grad, auf das specifische Gewicht desselben ausüben können, muss ich mir für spätere Zeit vorbehalten. Auf Grund der angeführten Versuche lässt sich mit ziemlicher Sicherheit hoffen, dass selbst sehr kleine Veränderungen, wenn solche überhaupt existiren, sich mittels der beschriebenen Methode nachweisen lassen werden.

Zum Schlusse will ich noch die Bemerkung machen, dass es keineswegs angezeigt erscheint, bei Anwendung des Eiscalorimeters von Bunsen ein anscheinend zuverlässigstes, fremden Beobachtungen entnommenes calorimetrisches Quecksilberäquivalent der mittleren Grammcalorie anzunehmen, dass man sich vielmehr der Mühe der experimentellen Bestimmung desselben von neuem unterziehen sollte.

Berlin, Physikal. Institut der Univ., Juni 1892.

Digitized by Google

X. *Ueber die theoretischen Vorstellungen von Georg Simon Ohm; von Karl VonderMühll.*

Für die Lehre von den electrischen Strömen hat dasjenige Gesetz ganz fundamentale Bedeutung gewonnen, welches Georg Simon Ohm im Jahre 1827 aufgestellt und näher begründet hat. Dieses Gesetz, wonach die Stärke eines electrischen Stromes gleich ist dem Quotienten aus der wirkenden electromotorischen Kraft durch den Widerstand, bildet auch die Grundlage von all den Betrachtungen und Rechnungen, welche heute in der Electrotechnik zu so mannigfacher Anwendung durchgeführt werden, und es entspricht ganz der Bedeutung des Satzes, dass die Widerstandseinheit den Namen von Ohm trägt.

Während so das Verdienst von Ohm voll anerkannt, die Ohm'schen Gesetze in jedem Lehrbuch der Physik und in jedem Vortrag über Experimentalphysik abgeleitet werden, hat sich mehr und mehr die Meinung festgesetzt, dass die theoretischen Vorstellungen von Ohm mit der heutigen Auffassung in unauflösbarem Widerspruche stehen, ja sogar, dass die Ableitung des Gesetzes, wie sie Ohm gegeben habe, nicht haltbar sei. Die Schriften von Ohm selbst scheinen nicht mehr gelesen zu werden. Die erste Veröffentlichung des Gesetzes im 46. Bande des Schweigger'schen Journals aus dem Jahre 1826, sowie die kleine Schrift, welche Ohm 1827 zu Berlin unter dem Titel: „Die galvanische Kette" hatte erscheinen lassen, waren wohl nur Wenigen zugänglich; nun ist aber die letztere Schrift durch Dr. James Moser in Wien 1887 neu herausgegeben worden nnd damit jedem die Möglichkeit geboten, auf die ursprüngliche Quelle zurückzugehen. Dann zeigt sich, dass Aeusserungen, welche Ohm zugeschrieben werden, mit dem, was er wirklich gesagt hat, durchaus nicht übereinstimmen, und bei der grossen Bedeutung, welche das Ohm'sche Gesetz für die Theorie und für die Anwendung gewonnen hat, scheint es mir von Werth, auch die theoreti-

Digitized by Google

schen Entwickelungen von Ohm in nicht entstelltem Bilde kennen zu lernen.

Der Irrthum ist wohl grösstentheils durch Gustav Kirchhoff veranlasst worden. Unter dem Titel: „Ueber eine Ableitung der Ohm'schen Gesetze, welche sich an die Theorie der Electrostatik anschliesst", hat Kirchhoff 1849 im 78. Bande von Pogg. Ann. eine Abhandlung veröffentlicht, die mit den Worten beginnt:

„Ohm ist bei der Ableitung seiner Gesetze der Strömungen in der galvanischen Kette von Voraussetzungen über die Electricität ausgegangen, die nicht in Uebereinstimmung mit den Voraussetzungen sind, welche man über dieselbe hat machen müssen, um die electrostatischen Erscheinungen zu erklären; im Widerspruche mit diesen nimmt Ohm an, dass die Electricität in einem Leiter sich in Ruhe befindet, wenn sie den Rauminhalt desselben mit gleichmässiger Dichtigkeit erfüllt."

Hieran schliesst sich eine Ableitung des Ohm'schen Gesetzes, welche im wesentlichen darin besteht, dass, was Ohm Electricität nennt, durch das electrostatische Potential der freien Electricität ersetzt wird. So dankenswerth und nothwendig diese Darlegung auf der einen Seite ist, weil die Ausdrucksweise von Ohm mit der heute üblichen nicht übereinstimmt und daraus leicht Missverständniss entspringt, so war auf der andern Seite doch geboten, etwas genauer nachzusehen, wie Ohm sein Gesetz begründet hat, und dann hätte sich ergeben, dass Ohm gerade das Gegentheil von dem gesagt hat, was in der oben citirten Stelle behauptet wird.

Dies Letztere ist nun haften geblieben. So sagt z. B. R. Clausius in der zweiten Auflage seiner mechanischen Wärmetheorie, dem zweiten Bande, der eine mechanische Behandlung der Electricität bezweckt, p. 133:

„Ohm nennt nämlich die durch diese Function," es ist die Potentialfunction gemeint, „dargestellte Grösse die electroskopische Kraft, und definirt sie als die Dichtigkeit der Electricität an dem betreffenden Punkte des Leiters." Dies ist richtig; aber Clausius hätte nicht bloss diese Stelle nachschlagen, sondern weiter lesen sollen, was Ohm unter der „Dichtigkeit der Electricität" versteht. Statt dessen fährt er

Digitized by Google

fort: „Gegen diese Ansicht hat aber Kirchhoff mit Recht eingewendet, dass sie mit einem bekannten electrostatischen Satze geradezu in Widerspruch stehe“ etc.

In Wirklichkeit verhält sich die Sache folgendermaassen: Der Satz, *dass in einem isolirten Leiter electrisches Gleichgewicht bestehe, wenn die Electricität den Rauminhalt des Leiters mit gleichmässiger Dichtigkeit erfülle*, findet sich nirgends in der Schrift von Ohm; im Gegentheil sagt er p. 58 [1]), dass, wenn Gleichgewicht sich hergestellt habe, nach den Versuchen von Coulomb und nach der Theorie „*die Electricität an die Oberfläche der Körper gebunden sei, oder doch nur auf eine unmerkliche Tiefe in das Innere eindringe*“, und er kommt auf diesen vermeintlichen Gegensatz zwischen dem Ruhezustand und der Strömung mehrfach zurück. Das Unklare, Irrthümliche in der Darstellung von Ohm liegt nicht darin, dass er den erstern Satz aufgestellt hat, wie Kirchhoff und Clausius ihm vorwerfen, vielmehr darin, dass er jenen Satz für das Gleichgewicht nicht annimmt. Gewiss ein sonderbares Zusammentreffen: Ohm hat nicht gesagt, was man ihm vorwirft; aber er hätte es sagen sollen! Dann stände seine Theorie mit den heute gültigen Vorstellungen im besten Einklange; nur die Ausdrucksweise wäre von derjenigen verschieden, welche seit dem Erscheinen der Schrift von Ohm sich allmählich ausgebildet hat.

Das Wort *Electricität* wird von alters her, aber auch heute noch, in sehr verschiedenem Sinne gebraucht; wir sprechen von einer electrischen Ladung und von einem electrischen Strome, sagen, dass in dem einen Falle die Electricität ruht, in dem anderen die Electricität strömt, und wenn daraus gefolgert wird, dass dasselbe, was in dem einen Falle ruht, in dem anderen strömen soll, dann ist der Widerspruch da. Also darf auch Ohm daraus kein Vorwurf gemacht werden, dass er im Jahre 1826 mit „Electricität“ und „Dichtigkeit der Electricität“ etwas anderes bezeichnet, als die Dichtigkeit der freien Electricität. Wir dürfen nur verlangen, dass deutlich gesagt werde, was unter „Electricität“ zu verstehen sei. Und das hat Ohm gethan.

1) Die Seitenangaben beziehen sich auf die Ausgabe von Dr. J. Moser.

Digitized by Google

Ohm geht aus von der Betrachtung der electroskopischen Kraft. Diese wird mit dem Electroskop gemessen. Um die electroskopische Kraft an der Stelle *A* zu messen, wird das Electroskop mit der Stelle *A* in Verbindung gesetzt und die Kraft bestimmt, mit welcher das Electroskop abgestossen oder angezogen wird; diese Kraft ist die electroskopische Kraft, positiv oder negativ in Rechnung zu bringen, je nachdem Abstossung oder Anziehung stattfindet. Mithin entspricht die electroskopische Kraft von Ohm ganz genau dem, was wir heute das Potential, nämlich das electroskopische Potential der freien Electricität, auch wohl die Spannung nennen. Ohm braucht den Ausdruck „Spannung" in etwas anderem Sinne, für den Unterschied zweier electroskopischer Kräfte, z. B. den Unterschied der electroskopischen Kraft auf beiden Seiten der Berührungsfläche von Zink und Kupfer.

Nun sagt Ohm weiter, p. 51:

„Wir werden in der Folge die auf die Grösse der Elemente bezogene Summe der electroskopischen Aeusserungen — worunter wir also das Product aus der Kraft in die Grösse des Raumes, worüber sie verbreitet ist, zu verstehen haben, im Falle, dass an allen Stellen dieses Raumes einerlei Kraft sich befindet — *Electricitätsmenge* nennen, ohne dass wir dadurch irgend etwas über die materielle Beschaffenheit der Electricität festzusetzen beabsichtigen. Dieselbe Bemerkung gilt von allen eingeführten bildlichen Ausdrücken, ohne die nun einmal unsere Sprache, vielleicht aus gutem Grunde, nicht bestehen kann."

Warum Ohm im Jahre 1827 den Ausdruck „Electricitätsmenge" nicht in diesem Sinne sollte brauchen dürfen, kann ich nicht einsehen. Dann ist aber seine „Dichtigkeit der Electricität" genau dasselbe, was die electroskopische Kraft, begrifflich also etwas ganz anderes, als die „Dichtigkeit der freien Electricität".

Dies hat Kirchhoff übersehen und Ohm einen Vorwurf daraus gemacht, dass electrisches Gleichgewicht bestehen solle, wenn die Electricität den Rauminhalt des Leiters mit gleichmässiger Dichtigkeit erfülle. Nach der Definition, welche Ohm dem Begriff Electricität gegeben hat, sagt dieser Satz aus, dass das Potential an allen Stellen des Leiters denselben

Digitized by Google

Werth haben soll; er gibt also die bekannte Bedingung für das electrostatische Gleichgewicht.

Wie schon oben erwähnt, hat unglücklicherweise Ohm diesen Satz nicht aufgestellt; er hat geglaubt, annehmen zu müssen, dass auch nach seiner Auffassung bei Gleichgewicht die Electricität sich an der Oberfläche der Leiter aufhalte. Er durfte und musste, wie er ja selbst sagt, von den electrischen Vorgängen sich ein Bild machen: aber dann galt es, dem Bilde treu zu bleiben. Indem er behauptet, bei Gleichgewicht befinde sich keine Electricität im Innern der Leiter ist er aus dem Bilde herausgefallen. Insoweit hat demnach Kirchhoff Recht, dass Ohm sich von dem Gleichgewichtszustande der Electricität eine falsche Vorstellung gemacht hat. Die Ableitung des nach Ohm genannten Gesetzes wird hiervon nicht wesentlich berührt; Ohm leitet, ganz ebenso, wie wir es heute thun, die Strömung der Electricität aus dem Unterschiede der electroskopischen Kraft an den verschiedenen Stellen des Leiters ab. Weitläufigkeiten und Schwerfälligkeiten dürfen wir ihm nicht zu hoch anrechnen; die Hauptabhandlungen von Fourier und Poisson waren noch nicht bekannt, als er seine Schrift verfasste, und er hat sich an Schwierigkeiten abgemüht, welche nun in der Lehre von der Wärmeleitung längst überwunden sind. Allerdings wird die Klarheit von Ohms Entwickelungen durch die falsche Auffassung des Gleichgewichtszustandes stark beeinträchtigt. Weil er irrthümlicher und ganz unnöthiger Weise angenommen hat, dass bei Gleichgewicht im Innern, wo keine freie Electricität vorhanden sei, auch die electroskopische Kraft den Werth Null habe, müht er sich nun vergeblich ab, um verständlich zu machen, warum bei einer Strömung von Electricität durch das Innere des Körpers hindurch die electrische Kraft im Innern einen von Null verschiedenen Werth habe, während sie bei Ruhezustand im Innern überall verschwinde.

Noch in einem anderen Punkte steht die Auffassung von Ohm in Widerspruch mit dem, was heute allgemein gilt. Aber dieser zweite Punkt ist nebensächlicher Natur und ohne weitere Folgen. Ohm will nämlich die Frage offen lassen, ob den verschiedenen leitenden Substanzen eine specifische Capacität für Electricität zukomme, wie dies bei der Wärme

Digitized by Google

der Fall ist, oder nicht, das heisst z. B., ob verschieden starke Ladungen erforderlich seien, um gleichgrosse Kugeln von Silber, Kupfer, Blei, Eisen auf dieselbe electroskopische Kraft zu bringen, wie bekanntlich verschiedene Wärmemengen gebraucht werden, um gleichgrosse Körper verschiedener Substanz auf dieselbe Temperatur zu bringen. Hierbei kommt Ohm wieder die unglückliche Unterscheidung zwischen Gleichgewichtszustand und Strömung in die Quere. Nach seiner Auffassung kann die specifische Capacität für Electricität nur bei letzterem Falle in Betracht kommen. Uebrigens hat er seine Rechnungen auf den einfacheren Fall beschränkt, wo eine solche specifische Capacität für Electricität nicht besteht. Mit den heutigen Vorstellungen ist die Annahme nicht verträglich, und die weitere Verfolgung des Gedankens müsste auf Abwege führen.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine Stelle der Schrift (p. 89) verweisen, wo Ohm den Unterschied zwischen der offenen und der geschlossenen Kette klarzulegen versucht. Hier kommt er der richtigen Auffassung näher, aber doch nicht zu der strengen Scheidung der electroskopischen Kraft und der freien Electricität. Er hat nämlich Gleichungen abgeleitet, in welchen eine Grösse r vorkommt, und folgert, „dass, bei der geschlossenen galvanischen Kette, r den körperlichen Inhalt der Kette, bei der offenen Kette dagegen die Grösse ihrer Oberfläche auszudrücken hätte, worüber Versuche, wie es scheint, ohne grosse Schwierigkeit entscheiden könnten."

Digitized by Google

XI. *Aenderung des specifischen Volumens des Schwefels mit der Temperatur; von M. Toepler.*

Flüssiger, in der Kälte syrupartiger Schwefel.

Der überkaltete geschmolzene Schwefel zeigt, wie bekannt, je nach der Temperatur, von der aus er abgekühlt, und der Schnelligkeit, mit der überkühlt wurde, bedeutende Unterschiede in seiner Consistenz.

Kühlt man Schwefel von 140—170° rasch ab, so bildet er bei 20° eine vollkommen plastische hellgelbe durchsichtige Masse, welche bei Formänderungen (z. B. Kneten) ziemlich rasch erstarrt. Je langsamer man jedoch abkühlt und von je tieferen Temperaturen aus, um so dünnflüssiger bleibt der Schwefel, um so geringer ist aber auch die überkaltbare Menge. So erhält man schliesslich bei 20° eine dünn syrupartige, hellgelbe, klare, klebrige Masse, welche bei Formveränderungen, Stoss etc. sehr leicht erstarrt.

Das specifische Volumen der überkalteten Zustände wurde gefunden durch Bestimmung der Längenänderung von Schwefelsäulen in dickwandigen Capillaren, theils in Wasserbädern unter einem Mikroskop mit Ocularscala, theils durch Parallelverschieben und Einpassen der Schwefelsäule zwischen zwei sehr wenig gegen einander geneigte Linien. Die letztere Methode eignet sich deshalb besonders, da man zu jeder Ablesung nur 7—10 Sec. braucht, also die Ablesung ausserhalb des Bades etc. vornehmen kann, ohne eine wesentliche Abkühlung des Inneren befürchten zu müssen.

Falls man das specifische Volumen des flüssigen Schwefels bei 120° gleich 1,000 setzt, ergab sich, freilich sehr unsicher, für gelben plastischen Schwefel, entstanden bei rascher Abkühlung von 150—170°, bei 30° C. das specifische Volumen zu etwa 0,963, der Ausdehnungscoefficient zu 0,0003—0,0004.

Sicherer ergeben sich die Werthe für den syrupartigen Schwefel. Schon deshalb, weil hier das anwendbare Verhältniss der Säulenlänge zur Breite leicht bis zu 100 betragen

Digitized by Google

kann, fällt eine Meniskenbildung an den Enden wenig ins Gewicht. Der Durchmesser der lichten Oeffnung der Capillaren betrug hier $^1/_7$ mm.

Als Mittel aus je mehreren Ablesungen ergab sich:

Länge der Schwefelsäule mm	Specifisches Volumen bei (Bezugswerthe unterstrichen) 120° C.	55	45	35	21—22	0	−10	−18
15,3	1,000	—	—	—	0,950	—	—	—
10,0	1,000	—	—	0,954	0,950	0,946	—	—
10,1	1,000	—	—	—	0,955	—	—	—
0,7	1,000	0,968	0,963	0,958	—	—	—	—
10,4	1,000	—	—	—	0,952	0,944	—	—
8,2	—	—	—	0,960	0,952	0,943	—	0,934
9,8	—	—	—	—	—	0,944	0,940	—

Als wahrscheinliche Ausdehnungscoefficienten für 1° ergeben sich hieraus auf graphischem Wege

− 20	bis	0	0,00041
0	„	+20	0,00043
20	„	40	0,00046
40	„	60	0,00049.

Es war von Interesse zu sehen, ob der syrupartige langsam überkaltete Schwefel noch bedeutend unter 0° überkaltet werden kann.

Nachdem in mehreren Capillaren Schwefelsäulen bei 100 bis 120° in kleine Tröpfchen zertheilt worden, wurden die Capillaren in ein Bad von fester Kohlensäure und Aether gelegt. Nach 12—15 Min. wurden sie wieder herausgenommen und auf Zimmertemperatur gebracht. Es zeigte sich, dass eine ganze Anzahl kleiner Tröpfchen diesen Process durchgemacht hatte, ohne zu erstarren; sie liessen sich z. B. mit einem Glasfaden breitschmieren, wobei sie natürlich rasch erstarrten. Der Inhalt der grössten flüssig gebliebenen Tropfen betrug etwa 10^{-3} cmm.

Um die Aenderung des specifischen Volumens bei Temperaturen über 120°, die schon von Kopp, Depretz und Moitessier bestimmt wurde, für die sich aber verschiedene Werthe ergeben hatten, zu prüfen, wurde eine Methode ähnlich der von Kopp angewendet. Da sich aber schwer die

Digitized by Google

Oelmenge, welche sich in dem Dilatometer zwischen Kork und Schwefel befindet, sicher direct bestimmen liess, wurde dieselbe daraus gefunden, dass das auf 1,000 bei 120° reducirte specifische Volumen des flüssigen Schwefels für 85° zu 0,981 angenommen wurde, ein Werth, den man aus dem Verlauf der Werthe für das specifische Volumen zwischen −20 und +55° nach dem Vorigen als wahrscheinlich richtig annehmen kann.

Es zeigte sich, dass die Werthe zwischen 85 und 130° vollkommen zu denen unter 55° passten (vgl. Schlusstabelle).

Plastischer Schwefel.

Vergleicht man den zwischen −20 und +55° erhaltenen Verlauf der Ausdehnung, welcher sich bis über 120° fortsetzt, mit dem von Moitessier zwischen 110 und 440 gefundenen, so zeigt sich, dass der Gesammtverlauf der Ausdehnung aus zwei regelmässigen Theilen besteht, und einem Uebergangsgebiet zwischen 120 und 250°, im Einklange mit der Thatsache, dass der geschmolzene Schwefel in diesem Intervall aus der „flüssigen" Modification in eine andere, die „plastische" übergeht.

Aus den Untersuchungen von Gernez über die Krystallisationsgeschwindigkeiten lässt sich folgern, dass das bei einer bestimmten Temperatur vorhandene Mischungsverhältniss der beiden Modificationen sowohl von der Dauer der Erhitzungen, als auch von der Anzahl derselben abhängt. Es zeigte sich nun, wie aus dem Gesagten zu schliessen war, dass auch der Ausdehnungscoefficient und das Volumen sich mit der Dauer und Anzahl der Erhitzungen wesentlich ändern.

Es ergaben sich folgende Werthe:

	schnell erhitzt		langsam erhitzt		sehr langsam erhitzt		nach mehreren Erhitzungen	
	s. Vol.	α	s. Vol.	α	s. Vol.	α	s. Vol.	α
		0,000		0,000		0,000		0,000
100°	0,9889	55	0,9889	55	0,9889	55	0,9890	40
120°	1,0000	59	1,0000	59	1,0000	59	0,9964	33
140°	1,0112	50	1,0108	44	1,0100	28	1,0030	30
160°	1,0192	22	1,0172	36	1,0125	05	1,0092	28
180°	—	—	1,0208	18	1,0152	22	1,0148	30
200°	—	—	—	—	1,0212	31	—	—

Die Ausdehnungscoefficienten gelten für die betreffenden Temperaturen, nicht für die Intervalle.

Aus diesen Werthen folgt für erstmaliges Erhitzen oder nach längerer Pause, dass der geschmolzene Schwefel bis zu um so höheren Temperaturen rein flüssig bleibt, je rascher erhitzt wird, da zur Umwandlung in den plastischen Schwefel Zeit erforderlich ist. Die Werthe der zweiten Reihe entsprechen fast genau den von Moitessir gefundenen. Bei ganz langsamer Erwärmung (nach zwei Stunden wurden von 120° aus erst 192° erreicht), beginnt die Umsetzung ziemlich plötzlich bei 130° und war bei 180° schon vollendet, das specifische Volumen erreichte in der That bei 180° die gedachte Verlängerung der Curve für plastischen Schwefel zwischen 250 und 440° (nach Moitessier). Beim Erkalten blieben die Volumina über 130° in der Regel ein wenig niedriger als beim Erwärmen, da die gebildete plastische Modification Zeit braucht zur Rückverwandlung. So ergab sich nach Ausführung der dritten Reihe das Volumen bei

160° zu 1,0118
140° „ 1,0086
120° „ 1,0000
100° „ 0,9889.

Obgleich sich aber unter 120° genau dieselben Volumina, wie für den rein flüssigen Schwefel ergaben, zeigt sich doch aus der von Gernez beobachteten Schmelzpunkterniedrigung und daraus, dass jetzt der flüssige Schwefel in grösseren Mengen (7 ccm) leicht bis 70° überkühlt werden konnte, dass noch Spuren plastischen Schwefels lange Zeit vorhanden sind. Erhitzte man mehrmals hintereinander, so ergaben sich die Werthe der vierten Reihe, dieselben weichen von dem gedachten Verlauf für rein plastischen Schwefel nur wenig ab. aus den Ausdehnungscoefficienten ist aber das Vorhandensein eines geringen Restes von flüssigem Schwefel noch erkennbar.

Dass die specifischen Volumina dieser letzten Reihe, welche für höhere Temperaturen wesentlich von den Werthen für flüssigen Schwefel abweichen, zwischen 90 und 110° fast wieder mit ihnen zusammenfallen, bestätigt die aus dem Verlauf des specifischen Volumens für plastischen Schwefel bei höheren Temperaturen sich ergebende Annahme, dass die Volumen-

Digitized by Google

curven für flüssigen und plastischen Schwefel sich zwischen 90 und 110° schneiden. Im Einklange damit steht, dass das specifische Volumen des gelben plastischen Schwefels, welcher wahrscheinlich reich an flüssigem ist, sich doch bei 30° wesentlich höher, als das des flüssigen ergeben hatte. Um aber sicher zu gehen, und über die Grösse der Abweichungen ein Urtheil zu gewinnen, wurde der, wie schon bemerkt, fast rein plastische Schwefel, nachdem er die vierte Reihe ergeben hatte, abgekühlt und sein specifisches Gewicht durch Wiegen in Luft und in Oel zu 1,849 bei 40—50° bestimmt. Da das specifische Gewicht für flüssigen Schwefel zu 1,802 bei 120° gefunden wurde, ergibt sich das Volumen zu 0,974, ein Werth, der gut zu den übrigen Werthen für plastischen Schwefel passt, von dem Werth für flüssigen bei 45° gleich 0,963 aber bedeutend abweicht, und die Annahme, dass sich die Volumencurven zwischen 90° und 110° schneiden vollkommen bestätigt.

Monokliner Schwefel.

Es wurde zunächst das specifische Gewicht des monoklinen Schwefels bestimmt, dadurch, dass eine gewogene Schwefelmenge unter Olivenöl geschmolzen und nach dem Erstarren unter Oel gewogen wurde. Es ergab sich aus vier Schmelzen

25,5°	1,957
31°	1,954; 1,955
41—45°	1,950

da sich für 120° das specifische Gewicht zu 1,802 ergeben hatte, so folgt das specifische Volumen bei 15° zu 0,918. Die Aenderung des Volumens mit der Temperatur wurde gefunden durch Fortsetzen der die erste Beobachtungsreihe für flüssigen Schwefel ergebenden Ablesungen nach dem Erstarren, Es ergab sich

40°	0,925
52°	0,928
71°	0,933
95°	0,939
97°	0,938
106°	0,942.

Der Ausdehnungscoefficient wächst also von 0,00027 bei 15° auf 0,00035 bei 100°.

Digitized by Google

Zum Schlusse möchte ich die Werthe der specifischen Volumina, wie sie sich aus dem Vorhergehenden für die reinen allotropen Modificationen ergeben würden, zusammenstellen, bezogen auf das Volumen des flüssigen Schwefels bei 120° C.

	Monoklin	Flüssig	Plastisch
−20	—	0,935	—
0	0,915	0,943	—
+20	0,919	0,951	—
40	0,924	0,960	0,974
60	0,929	0,969	0,979
80	0,935	0,979	—
100	0,941	0,9889	—
120	—	1,0000	0,995
140	—	1,0117	1,001
160	—	—	1,007
180	—	—	1,014
200	—	—	1,021

Ich möchte nicht verabsäumen an dieser Stelle Hrn. Geheimrath Wiedemann für die freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Physik. Inst. der Univ. Leipzig.

Digitized by Google

XII. *Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. v. Obermeyer „Untersuchungen über die Entladungen der Electricität aus Spitzen etc.“; von K. Wesendonck.*

Hr. v. Obermeyer bemerkt in seiner schätzenswerthen Abhandlung über Spitzenentladung [1]), er könne meine Ansicht nicht theilen, dass absolute Messungen gegenwärtig für Entladungen aus Spitzen nicht ebenso geboten seien, wie bei Funkenentladungen. Ich habe in meiner Arbeit [2]) den Zweck meiner Untersuchungen näher angegeben, und spreche dann (p. 583) die Meinung aus, absolute Angaben hätten in *unserem Falle* nur wenig Sinn, es habe mir daran gelegen, vorerst das Verhalten der Spitzenentladungen kennen zu lernen, und ich sei dann veranlasst worden *zunächst* die Untersuchungen nicht weiter zu führen. Ich habe absolute Messungen an Spitzen, besonders bei genauerer Kenntniss von deren Form, durchaus nicht als werthlos hinstellen wollen, und begreife sehr wohl, dass, wenn man mit geeigneten absoluten Messapparaten versehen ist, man solche Messungen vornimmt. Ich habe ja auch der interessanten Röntgen'schen Beobachtungen, speciell auch dessen sogenannten wirksamen Potentiales Erwähnung gethan. Indessen scheint mir noch immer, dass den Auswerthungen der Funkenpotentiale an ihrer Form nach genau definirten Electroden gegenüber die Bestimmungen an Spitzen erheblich im Nachtheile sind. Bei Funken zwischen zwei Kugeln z. B. hat man es mit einer gegebenen constanten Krümmung zu thun und einer cet. par. fast ganz bestimmten Explosionsspannung. Selbst hier sind aber noch mancherlei Schwierigkeiten vorhanden, an einem genau erkannten Zusammenhang zwischen Kugelradius, Länge der Funkenstrecke und Entladungspotential fehlt es meines Wissens noch fast gänzlich. Bei Spitzen scheinen mir die

1) v. Obermeyer, Wien. Ber. (2) **100.** p. 3. 1891.
2) K. Wesendonck, Wied. Ann. **39.** p. 577—618. 1890.

Digitized by Google

Verhältnisse erheblich complicirter zu sein. Kennt man auch den Durchmesser einer solchen, so ist doch damit die Krümmung der äussersten Theile noch immer unbestimmt, denn diese können ja wohl die mannichfachsten Verschiedenheiten in der Form aufweisen. Auch bildet sich die Lichterscheinung nicht nur an einer bestimmten Stelle, sondern überzieht einen gewissen Theil der Electroden, indem es in allen Punkten auftritt, an denen das zur Einleitung der Entladung nöthige Potential überschritten wird. Auch hat man es nicht mit einer bestimmten Explosionsspannung zu thun, sondern eine jede, die zwischen dem von Röntgen sogenannten Minimumpotential und dem Funkenpotential für die betreffende Spitze liegt, kann Entladungen bedingen. Eine nähere Einsicht in die hier obwaltenden Verhältnisse dürfte daher wohl erst auf Grund sehr umfassender Untersuchungen zu erlangen sein. Die interessanten Resultate des Hrn. v. Obermeyer hätte man auch mit einem Electrometer, das nur relative Messungen gestattet, wie mir scheint, erhalten können, schon ein einfaches electrisches Pendel, wie ich es benutzt, gestattete z. B. zu prüfen, wie weit einem constanten Producte $p\delta$ eine und dieselbe Potentialdifferenz entspricht.

Berlin, 9. Juli 1892.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1892. ANNALEN № 10.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLVII.

I. *Zur Brechung und Dispersion des Lichtes durch Metallprismen; von Daniel Shea.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1 u. 1a.)

Einleitung.

§ 1. Die von Cauchy[1]) entwickelte Theorie der Reflexion und Brechung des Lichtes ergibt, dass das Snellius'sche Sinusgesetz nicht mehr gültig sein kann, sobald die betrachtete Substanz das Licht stark absorbirt. Jene Theorie, wie sie von Beer[2]), Eisenlohr[3]), Ketteler[4]) u. a. weiter ausgeführt wurde, lieferte das Resultat, dass das „Brechungsverhältniss" solcher Körper (immer noch definirt als $\sin i / \sin r$) eine Function des Einfallswinkels i sei.

Die von Hrn. v. Helmholtz[5]) aufgestellte Theorie der Brechung und Dispersion ist auf folgende Annahmen begründet: 1. ponderabler, in den Aether eingelagerter und des Mitschwingens fähiger Atome, die so dicht beisammen liegen, dass sie wie ein continuirliches Medium wirken, 2. einer Kraft, die zwischen den ponderablen Atomen und denen des Aethers wirksam ist, 3. einer Kraft zwischen den festliegenden und den bewegten Körpertheilchen, welche letztere in ihre Gleichgewichtslagen zurücktreibt, 4. einer Reibung der ponderablen Atome, welche ein Theil der von dem Aether herrührenden Energie vergeudet. Diese Hypothese fordert nun ebenfalls, wie Wernicke[6]) und Kirchhoff[7]) bewiesen haben, eine Abhängigkeit

1) Cauchy, Compt. rend. **7.** p. 1050. 1838; **8.** p. 41. 1839.
2) Beer, Pogg. Ann. **92.** p. 402. 1854.
3) Eisenlohr, Pogg. Ann. **104.** p. 337. 1858.
4) Ketteler, Verhandl. d. Naturh.-Vereins d. Rheinl. **32.** 4. II. p. 70.
5) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. **154.** p. 585. 1874.
6) Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 222. 1876.
7) Kirchhoff, Vorlesungen über Math. Optik. p. 173. 1891.

Digitized by Google

des Brechungsverhältnisses vom Einfallswinkel, sobald die Absorption eine erhebliche ist.

In der That ist letztere Eigenschaft die nothwendige und genügende Bedingung für jene Forderung; jede Theorie, welche überhaupt die Absorption durch Einführung der entsprechenden Exponentialfunction berücksichtigt, muss dasselbe Resultat ergeben, unabhängig von irgendwelchem speciellen Absorptionsmechanismus.

§ 2. Dass die Abhängigkeit der optischen Parameter der Metalle vom Einfallswinkel durch die Cauchy'sche Gleichung annähernd dargestellt wird, hat schon Jamin[1]) constatirt. Die von Beer a. a. O. aufgestellte Formel wurde von Quincke[2]) mit einem Interferenzapparat geprüft; auch er gelangte zum Schlusse, dass die Brechungsverhältnisse der Metalle von der Incidenz abhängig seien und zwar mit wachsender Incidenz zunehmen. Später hielt er aber diese Anschauung für unrichtig, da die beobachteten Werthe für die Gangunterschiede zu negativen, d. h. unmöglichen Brechungsverhältnissen führten, wenn man nicht eine Phasenbeschleunigung bei dem Uebergang des Lichtes von Luft zum Metalle oder umgekehrt annimmt.[3]) Aus Bestimmungen des Brechungsverhältnisses des Silbers, die auf Messungen der Absorption basirten, schloss Wernicke[4]), dass die Abhängigkeit jener Grösse von der Incidenz, wenn überhaupt vorhanden, so doch sehr gering sei. Dagegen glaubte Eisenlohr[5]) den Versuch Wernicke's als eine Bestätigung der Cauchy'schen Theorie betrachten zu können, und Voigt[6]) zeigte später, dass alle Folgerungen, welche Wernicke aus den Absorptionsmessungen bei normaler und schiefer Incidenz zog, hinfällig sind. Weiter hat Voigt bewiesen, dass Quincke's Beobachtungen mit seiner (der Voigt'schen) Theorie übereinstimmen.

Neuerdings haben die Hrn. du Bois und Rubens[7]), ohne

1) Jamin, Ann. d. Chim. et d. Phys. **19.** p. 296. 1847; **22.** p. 311. 1848.

2) Quincke, Pogg. Ann. **120.** p. 599. 1863.

3) Quincke, Pogg. Ann. **129.** p. 187. 1871.

4) Wernicke, Pogg. Ann. **155.** p. 87. 1875; **159.** p. 223. 1876; Wied. Ann. **3.** p. 133. 1878.

5) Eisenlohr, Wied. Ann. **1.** p. 200. 1877.

6) Voigt, Wied. Ann. **25.** p. 95. 1885.

7) du Bois und Rubens, Wied. Ann. **41.** p. 507. 1890, Phil. Mag. (5) **30.** p. 365. 1890.

Digitized by Google

sich auf eine specielle optische Theorie zu stützen, mittels der von Hrn. Kundt entwickelten Prismenmethode zu der Beziehung zu gelangen versucht, welche bei absorbirenden Medien an Stelle des Snellius'schen Brechungsgesetzes tritt.[1]) In der That ergeben sich aus ihren Versuchen merkliche Abweichungen vom Snellius'schen Gesetz für die Metalle Ni, Co und Fe. Da die Beobachtungen von Hrn. Kundt[2]) sicher gestellt haben, dass die Brechungsindices der Metalle Au, Cu und Ag bei normaler Incidenz kleiner als Eins sind, und Metalle mit kleinerem Brechungsindex sehr grosse Abweichungen vom Sinusgesetz ergeben sollten, erschien es besonders wünschenswerth, auch bei schiefem Durchgang des Lichtes unter Beibehaltung der Kundt'schen Methode Messungen an diesen Metallen vorzunehmen. Im Folgenden erlaube ich mir, einige für die Metalle Au, Ag, Cu, Pt und Ni erhaltene Resultate mitzutheilen, welche zur weiteren Erkenntniss auf diesem Gebiete einen Beitrag liefern mögen.

I. Die Brechung.

Versuchsanordnung.

§ 3. Zu diesen Bestimmungen diente das grosse Pistor-Martin'sche Spectrometer, welches im Verlaufe der von Hrn. Kundt und den Hrrn. du Bois und Rubens damit ausgeführten Arbeiten manche Verbesserung erfahren hatte. Zur Bestimmung des Prismenwinkels wurde ein Gauss'sches Ocular Abbé'scher Construction benutzt, welches an Stelle des Fadenkreuzes einen Lichtspalt besass; zur Bestimmung der Ablenkung diente theils das Gauss'sche, theils ein Micrometerocular mit parallelen Fäden. Die Einstellungen wurden bei Benutzung des Gauss'schen Oculars durch Drehung der Alhidadenschraube am Spectrometerfernrohr erhalten. Es entsprach ein Trommeltheil der Alhidadenschraube einer Drehung der Fernrohraxe um 4,20″, ein Trommeltheil des Micrometeroculars einer Drehung um 2,20″.

Die Prismenpräparate wurden nach den früheren Angaben von Hrn. Kundt angefertigt.

1) Vgl. die folgende Abhandlung von du Bois und Rubens p. 203.
2) Kundt, Wied. Ann. **34.** p. 469. 1888 und **36.** p. 824. 1889; Phil. Mag. (5) **26.** p. 1. 1888.

Digitized by Google

Prüfung der Methode.

§ 4. Die zahlreichen Controllversuche, welche von Hrn. Kundt selbst und den Hrrn. du Bois und Rubens angestellt worden sind, lassen nur wenige Einwände, welche gegen die Versuchsanordnung erhoben werden könnten, unberücksichtigt. Daher habe ich mich mit einer geringen Zahl weiterer Controllmessungen begnügen können.

§ 5. In erster Linie wurde das von Hrn. Kundt angewandte Collimirverfahren auch hier, bei schiefem Durchgang des Lichtes, geprüft, in ähnlicher Weise, wie die Hrrn. du Bois und Rubens das bei normaler Incidenz schon ausführten. Ein vorzügliche planparallele Glasplatte von Hrn. Brashear in Alleghany-City und mehrere, mittels Gauss'schen Oculars ausgesuchte, platinirte Glasstückchen wurden nach den Angaben von Hrn. Kundt genau so wie die Prismenpräparate mit schwarzem Lack bemalt, d. h. so, dass nur zwei (innere) Fenster, welche den Biprismen der wirklichen Prismenpräparate entsprachen, und zwei seitliche (äussere) Fenster frei blieben; (zur näheren Erläuterung siehe die citirte Abhandlung von du Bois und Rubens, und Fig. 1 der zugehörigen Tafel). An den so präparirten Platten wurden genau die nämlichen Messungen vorgenommen, wie an den Metallprismen. Eine von diesen Platten wurde vertical auf dem Spectrometertischchen befestigt. Mittels der vorhandenen Kreistheilung konnte der Plattennormale jede beliebige Neigung rechts oder links von der Fernrohraxe gegeben werden. Bei Neigungen von 0^0, 10^0, 20^0 . . . wurde die Collimirung in der von Hrn. Kundt vorgeschriebenen Weise ausgeführt. Nach der Collimirung, d. h. wenn die beiden äusseren Fenster genau an derselben Stelle des Gesichtsfeldes Spaltbilder gaben, lieferten die beiden inneren Fenster scheinbare Ablenkungen, die in Tab. 1 zusammengestellt sind. Die Zahlen sind die Mittel der bei gleichen Neigungen der Plattennormale nach links und rechts erhaltenen.

Man sieht, dass das platinirte Glas im Vergleiche mit dem planparallel geschliffenen ein sehr befriedigendes Verhalten ergibt. Die Platte A diente nachher als Unterlage für das Jodsilber-Prisma (Tab. 2), die Platte B für das dritte Kupferprisma (Tab. 3).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Incidenz		0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
		"	"	"	"	"	"	"	"
Planparallel. Glaspl.		− 0,33	− 0,40	+ 0,17	+ 0,31	− 0,10	+ 0,12	+ 0,24	+ 0,44
Platin.	A	+ 0,91	− 0,08	+ 0,51	+ 1,20	− 0,34	+ 0,78	+ 1,98	+ 1,75
Glaspl.	B	+ 1,33	+ 1,07	+ 1,03	+ 2,00	+ 1,74	+ 0,90	+ 1,37	+ 1,47

§ 6. Sodann ist von verschiedener Seite[1]) der a priori nicht ganz unberechtigte Einwand erhoben worden, dass das optische Verhalten derartig dünner Schichten nur mit Vorsicht zu interpretiren sei, indem die Schwingungszustände gewissermaassen aus Raummangel nicht in normaler Weise sich ausbreiten können. Behufs Entkräftigung dieses Einwandes habe ich Beobachtungen an Jodsilberprismen angestellt, einer durchsichtigen Substanz, für die in dicken Schichten das Sinusgesetz Gültigkeit hat. Von mehreren AgJ-Prismen, welche durch Jodirung sehr dünner Silberprismen erhalten wurden, habe ich einige auswählen können, deren Dicke, ausgedrückt in Wellenlängen in der Substanz, mit der Dicke der benutzten Metallprismen vergleichbar war. Um zu entscheiden, ob das Sinusgesetz gültig sei, müssen Werthe für die Ablenkungen nach diesem Gesetz berechnet werden.

§ 7. Wir bezeichnen mit β den Prismenwinkel, mit i den Einfallswinkel, mit i' den Austrittswinkel, mit r und r' die entsprechenden Winkel in der Substanz, mit α die durch das Prisma hervorgerufene Ablenkung und mit n den Brechungsindex. Dann ist $\sin i = n \sin r$; $\sin i' = n \sin r'$, und $\alpha = i + i' - \beta$. Aus diesen Ausdrücken erhält man die Gleichung

$$(1) \qquad n^2 = \frac{\sin^2 i + \sin^2(\alpha + \beta - i) + 2\sin(\alpha + \beta - i)\cos\beta \sin i}{\sin^2 \beta}$$

welche in die Form

$$(2) \qquad \sin(\alpha + \beta - i) + \cos\beta \sin i = \sin\beta \sqrt{n^2 - \sin^2 i}$$

umgeschrieben werden kann, und aus dieser leitet man die für α explicite Gleichung ab:

---

1) U. a. von Sir William Thomson (Lord Kelvin) und Hrn. O. Lodge während der Discussion in der Sect. A. der Brit. Ass. zu Leeds am 4. Sept. 1890. Vgl. übrigens Eisenlohr, Wied. Ann. 1. p. 204. 1877.

Digitized by Google

$$(A)\begin{cases}\sin\alpha = -\sin(\beta-i)\sqrt{\{1-(\cos\beta\sin i-\sin\beta\sqrt{n^2-\sin^2 i})^2\}}\\ \qquad -\cos(\beta-i)(\cos\beta\sin i-\sin\beta\sqrt{n^2-\sin^2 i})\end{cases}$$

Es ist hier ein für allemal zu bemerken, dass die für einfache Prismen abgeleiteten Gleichungen ohne weiteres auf die untersuchten Biprismen ausgedehnt werden können. Demgemäss wurde die Gleichung A zur Berechnung von α angewandt. Der benutzte Werth von n ist das Mittel aus den bei $0^0 \ldots 70^0$ Neigung gefundenen Werthen, welche mit Hülfe der Gleichung (2) berechnet worden sind.

Tabelle 2.

Incidenz		0^0	30^0	50^0	70^0
Jodsilber	n	2,43	2,42	2,42	2,51
$\beta = 19{,}74''$	α beobachtet	$+28{,}4''$	$+34{,}3''$	$+51{,}0''$	$+113{,}4''$
$n = 2{,}44$	α berechnet	$+28{,}4$	$+34{,}8$	$+51{,}5$	$+110{,}6$
$\lambda = 64\times10^{-6}$ cm					

Auf Grundlage dieser für ein solches Jodsilberprisma erhaltenen Zahlen kann man den Schluss ziehen, dass dünne Prismen aus schwach absorbirenden Substanzen sich in Bezug auf die Ablenkung des Lichtes ebenso verhalten, wie dickere es thun würden. Der erhobene Einwand wäre damit wohl zu Genüge entkräftet.

§ 8. Weiter hat kürzlich Hr. Mascart[1]) folgenden Einwurf erhoben: „Mais il peut arriver, et c'est probablement le cas des expériences de M. Kundt avec des prismes métalliques très aigus, que les changements de phase par lesquels on traduit l'effet des surfaces soient variables avec l'épaisseur traversée par la lumière .... on peut avoir une idée du résultat si l'on suppose que l'effet des deux surfaces est proportionnel à leur distance, ou à l'épaisseur du milieu, ce qui équivaut à une modification apparente de l'angle du prisme.“ Aus weiteren Betrachtungen schliesst er, dass die Resultate der Methode der prismatischen Ablenkungen bei so dünnen Schichten als zweifelhaft bezeichnet werden müssen. Um diesem Einwande zu begegnen, braucht man nur einige Stellen aus Hrn. Kundt's früheren Abhandlungen anzuführen.[2]) Erstens ver-

1) Mascart, Traité d'optique. **2.** p. 560—565. Paris 1891.
2) Kundt, Wied. Ann. **34.** pp. 479 u. 481. 1888.

Digitized by Google

schaffte er sich auf drei verschiedene Weisen die Sicherheit, dass die brechenden Winkel der benutzten Prismen richtig gemessen wurden. Zweitens bewies er, dass, wenn die Prismen in verschiedene Medien gebracht wurden, die Aenderungen der Ablenkung den Brechungindices dieser Medien entsprechend waren. Damit war der Beweis geliefert, dass die gefundenen Werthe der Brechungsindices wirklich die Geschwindigkeit des Lichtes in den Metallen gaben, dass also variable Phasenänderungen weder die Messungen der brechenden Winkel noch die der Ablenkung gefälscht hatten.

§ 9. Es könnte endlich der freilich höchst unwahrscheinliche Einwand erhoben werden, dass bei schiefem Durchgang des Lichtes auch eine planparallele dünne Metallschicht im Stande wäre, den auffallenden Strahl aus seiner Richtung abzulenken. In diesem Falle wären die an den Metallprismen beobachteten Werthe mit Fehlern behaftet. Dieses Bedenken kann aber als vollkommen beseitigt gelten, da experimentell noch zum Ueberfluss festgestellt wurde, dass eine planparallele Silberschicht, die chemisch auf einer geschliffenen Glasplatte niedergeschlagen war, eine Ablenkung des schief durchgehenden Lichtes nicht verursachte.

§ 10. Hätte das Snellius'sche Gesetz auch für absorbirende Körper Geltung, so müsste totale Reflexion an Silber, Gold und Kupfer schon bei geringen Neigungen eintreten. Dass dieses nicht der Fall ist, haben schon Hr. Quincke[1]) und die Hrrn. du Bois und Rubens a. a. O. bemerkt. Um mich davon zu überzeugen, dass jene Erscheinung auch bei Incidenzen bis nahezu 90°, bei welchen Ablenkungsbeobachtungen an den Prismen aus anderen Gründen nicht vorgenommen werden konnten, nicht eintritt, wurden folgende Versuche ausgeführt. Eine geschliffene Glasplatte, etwa 20 cm lang und 4 cm breit, wurde auf chemischem Wege mit einer sehr dünnen, homogenen und cohärenten Silberschicht bedeckt. Diese Platte wurde mit der Schmalseite vertical auf dem Spectrometertisch befestigt und durch schwarze Schirme derart abgeblendet, dass alles Licht, welches an das Objectiv des Fernrohres gelangte, erst die Silberschicht durchsetzen

1) Quincke, Pogg. Ann. **120.** p. 600. 1863.

Digitized by Google

musste und alsdann die Glasplatte. Bei einer Neigung von 89° 20′ war das Silber noch durchsichtig, Schichten von Gold und Kupfer, electrolytisch auf platinirtes Glas niedergeschlagen, waren bei 85° noch vollkommen durchsichtig.

§ 11. In diesem Zusammenhang darf erwähnt werden, dass ausführliche Untersuchungen hinsichtlich der Brechung in Prismen aus Gold, Silber, Kupfer und Platin unter Benutzung geradlinig polarisirten Lichtes vorgenommen wurden. Das einfallende Licht wurde durch ein Nicol parallel, geneigt, oder senkrecht zur brechenden Kante des Prismas polarisirt. In keinem Falle war ein Einfluss auf die Ablenkung wahrzunehmen. Ferner wurden Prismen aus Eisen, Cobalt und Nickel zwischen die Pole eines Ruhmkorff'schen Electromagnets in der Weise gestellt, dass die magnetischen Kraftlinien der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes in den Metallen parallel waren. Messungen der Ablenkung wurden dann bei Anwendung von gewöhnlichem und auch geradlinig polarisirtem Lichte angestellt, indem der Electromagnet erregt wurde. Mittels einer geeigneten Einrichtung konnte die Intensität des magnetischen Feldes zwischen 2000 und 12000 C.G.S.-Einheiten variirt werden. In allen Fällen war die Ablenkung des durchgehenden Lichtes genau die nämliche, wie sie sich unter Benutzung von gewöhnlichem Lichte ohne Erregung des Magnets ergab.

Herstellung der Metallprismen.

§ 12. Wie schon oben bemerkt, wurden die Prismen nach den Angaben von Hrn. Kundt hergestellt, und zwar die von Gold, Silber, Nickel und Kupfer durch electrolytische Zersetzung cyanhaltiger Lösungen, die Platinprismen dagegen durch Zerstäuben eines Platinbleches. Die Methoden von Hrn. Kundt sind an den erwähnten Stellen hinreichend ausführlich angegeben, sodass eine Beschreibung hier unterbleiben kann. Nur in Betreff der Anfertigung der Platinprismen möchte ich Einiges hinzufügen. Am sichersten führt die folgende Methode zum Ziel: Man erhitzt mittels des electrischen Stromes einen Streifen Platinblech, welcher über einem Stück Spiegelglas derart befestigt wird, dass die Ebene des Bleches senkrecht auf der Glasfläche steht, ohne das Glas zu berühren. Das Zerstäuben eines Streifens von 4 mm Breite

Digitized by Google

und etwa $^1/_{50}$ mm Dicke durch einen Strom von 20 Ampère ist bereits so erheblich, dass bei einer Entfernung von $^1/_2$ mm eine doppelkeilförmige Schicht von hinreichender Dicke innerhalb einer halben Stunde auf dem Glase sich bildet. Ohne geeignete Kühlvorrichtung würde bei dieser geringen Entfernung das Glas zerspringen; man verhütet dieses am besten durch Auflegung des Glases auf einen kleinen wasserdichten Kupferblechkasten, welcher durch Wasserspülung auf constanter niedriger Temperatur erhalten wird. Die in dieser Weise gewonnenen Niederschläge bestehen zum grössten Theil aus Platinoxyd, welches sich aber leicht reducirt, wenn man den Niederschlag im Sandbad bis auf 200° erwärmt und dann mit dem Reductionskegel der Bunsenflamme darüber hinfährt. Bei zu raschem Vorgehen löst sich das Platin ab. Die Schwierigkeiten der Herstellung sind bei den einzelnen Metallen ausserordentlich verschieden; ich möchte hierzu nur bemerken, dass sich unter 20 Prismen von Kupfer, Nickel und Platin ein brauchbares ergibt, während sich bei Silber und Gold kaum unter 200 der hergestellten ein brauchbares befindet.

Messungen.

§ 13. Zunächst wurden Fernrohr und Collimator für paralleles Licht genau eingestellt; dann wurde untersucht, ob die äusseren Fenster des Prismenpräparates bei der Collimirung verschiedene Einstellungen hinsichtlich der reflectirten, bez. der durchgehenden Strahlen ergaben, da man es anderenfalls nicht mit vollkommen ebenem Glase zu thun hat. Alsdann erfolgten die Messungen des Prismenwinkels, nachdem die Bilder vor den Fenstern in genaue Uebereinstimmung gebracht worden waren; darauf wurden die Ablenkungen des durch die Prismen gehenden Lichtes bei normalen und schiefen Incidenzen bis zu 65° oder 70° bestimmt. Zu den Messungen der Ablenkung diente als Lichtquelle ein Zirkonbrenner mit vorgeschobener Linse, in dessen reellem Bilde sich der Collimatorspalt befand. Direct vor dem Spalt stand ein rothes Glas, welches Licht durchliess, dessen mittlere Wellenlänge etwa 6×10^{-6} cm betrug.

§ 14. Wegen der sehr grossen Schwierigkeiten der Herstellung brauchbarer keilförmiger Schichten musste ich mich

Digitized by Google

Tabelle 3.

No.	β		Incidenz 0°	10°	20°	30°	40°	50°	55°	60°	65°	70°
			Gold									
1	16,25″	α	− 10″,5	− 10,6	− 10,5	− 9,3	− 6.7	− 5,2	—	− 7,8	—	—
2	16,76		− 13,4	− 13,9	− 15,6	− 17,3	− 17,1	− 17,3	—	− 13,9	—	—
3	28,08		− 21,0	− 19,5	− 19,4	− 20,2	− 18,7	− 19,4	—	− 18,1	—	—
4	41,83		− 30,8	− 24,4	− 27,9	− 30,5	− 30,0	− 20,6	—	− 17,3	—	—
			Silber									
1	13,31	α	− 10,8	− 7,9	− 7,1	− 4,7	− 3,6	− 3,2	—	− 1,2	—	—
2	15,37		− 11,6	− 11,7	− 10,9	− 10,7	− 8,8	− 8,7	—	− 8,4	—	—
3	18,52		− 15,1	− 12,0	− 9,9	− 8,7	− 6,1	− 6,0	—	− 2,6	—	—
4	25,28		− 19,2	− 18,0	− 14,7	− 16,5	− 15,2	− 12,7	—	− 10,4	—	—
			Kupfer									
1	29,06	α	− 17,3	—	− 16,5	− 14,1	− 13,4	− 9,7	—	− 5,9	—	+ 0,7
2	34,48		− 17,5	—	− 12,9	− 14,7	− 11,2	− 6,8	—	− 3,9	—	+ 19,0
3	37,50		− 20,6	—	− 19,9	− 16,3	− 12,6	− 6,8	—	− 3,2	—	+ 12,3
			Nickel									
1	16,59	α	+ 17,6	—	—	+ 21,9	+ 27,5	+ 33,6	+ 47,0	+ 55,0	+ 59,6	—
2	23,63		+ 18,5	—	—	+ 24,6	+ 29,8	+ 37,7	+ 46,4	+ 58,7	+ 73,3	—
3	50,15		+ 53,1	—	—	+ 71,5	+ 87,7	+ 109,9	+ 127,5	+ 160,2	+ 196,8	—
			Platin.									
1	19,15	α	+ 19,6	—	—	+ 24,1	+ 30,9	+ 41,0	+ 48,2	+ 55,5	+ 61,4	—
2	21,63		+ 23,2	—	—	+ 26,5	+ 34,3	+ 46,6	+ 56,0	+ 66,4	+ 79,8	—
3	24,82		+ 23,4	—	—	+ 27,0	+ 34,8	+ 51,9	+ 57,9	+ 77,8	+ 91,3	—

Digitized by Google

mit einer geringen Anzahl Prismen aus jedem Metalle begnügen. In Tab. 3 sind die Resultate für alle Prismen niedergelegt. Jede Zahl ist das Mittel aus vier Bestimmungen der zu messenden Grösse und jede von diesen Bestimmungen umfasst 20 Ablesungen bei Neigungen rechts, resp. links; daher entspricht jede der Zahlen der Tabelle 80 Ablesungen. Bei jeder Neigung wurde die endgültige Collimirung durch 20 Ablesungen geprüft. Die Bedeutung von α und β ist schon in § 7 angegeben.

Theorie.

§ 15. Um unsere Resultate mit der Theorie vergleichen zu können, schlagen wir am besten folgendes Verfahren ein. Wir wollen uns vorläufig auf die specielle Theorie des Hrn. v. Helmholtz stützen. Daraus werden wir für die Ablenkung α vier explicite Gleichungen herleiten, und aus diesen die Werthe berechnen, welche gegebenen Werthen von i entsprechen.

§ 16. Das für stark absorbirende Substanzen variable „Brechungsverhältniss“ n' soll nach wie vor als der Quotient $\sin i / \sin r$ definirt werden, wo i den Einfallswinkel, unter welchem das Licht in das absorbirende Medium eintritt, und r den entsprechenden Winkel im Medium bedeutet. Für normale Incidenz wird der Werth von n' mit n_0 bezeichnet werden; n_0 ist dann der Brechungsindex. Mit g soll der Extinctionsindex bezeichnet werden.[1]) Endlich soll wie oben (§ 7) β den

---

1) Da in dieser Beziehung unter den verschiedenen Autoren völlige Nichtübereinstimmung der Ausdrucksweise herrscht, sei Folgendes hinzugefügt, um die Bedeutung der Grösse g klarzustellen: Falls Licht von der anfänglichen Intensität I_0 in einer absorbirenden Substanz eine Strecke x durchläuft, so beträgt die Intensität nur noch

$$I_x = I_0 e^{-\varrho x} = I_0 e^{-\frac{4\pi g}{\lambda} x}.$$

Darin ist ϱ, $[L^{-1} M^0 T^0]$, der Bruchtheil der Intensität, welcher pro Längeneinheit absorbirt wird, dagegen g, $[L^0 M^0 T^0]$, der auf der Strecke $\lambda / 4\pi$ (wo λ die Wellenlänge im Vacuum) absorbirte Bruchtheil. Letztere Grösse nennen wir mit Wernicke, der sie zuerst einführte (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** p. 67. 1877) den *Extinctionsindex*. Beer (Pogg. Ann. **92.** p. 404. 1854); Rubens (Wied. Ann. **37.** p. 267. 1889), und Rathenau (Diss. Berlin 1889) brauchen dafür den Namen Extinctionscoefficient. In der Voigt'schen Theorie wird unser g mit $n_0 \varkappa$ bezeichnet, und n_0 Brechungsindex, $\varkappa$ Absorptionsindex genannt (Wied. Ann. **23.** p. 132. 1884).

Digitized by Google

Prismenwinkel und α die durch das Prisma bewirkte Ablenkung bedeuten.

§. 17. Zunächst ergibt sich aus der v. Helmholtz'schen Theorie, wie schon Wernicke[1]) und Kirchhoff[2]) bewiesen haben:

$$(3)\quad n'^2 = \tfrac{1}{2}\left\{n_0^2 - g^2 + \sin^2 i + \sqrt{4\,n_0^2 g^2 + (n_0^2 - g^2 - \sin^2 i)^2}\right\}.$$

Dieselbe Gleichung muss aus jeder Theorie einfach abzuleiten sein, welche überhaupt die Absorption in Betracht zieht. Die Gleichung *A* (§ 7) gilt nun auch für absorbirende Substanzen, wofern dort an Stelle von n obiger Ausdruck für n' eingesetzt wird. Man erhält, wenn man diese Substitution ausführt, die in α explicite Gleichung:

$$(B)\quad \left\{\begin{aligned} \sin\alpha = &-\sin(\beta - i)\sqrt{\{1 - (\cos\beta\sin i - \sin\beta \\ &\sqrt{\{\tfrac{1}{2}[n_0^2 - g^2 - \sin^2 i + \sqrt{4\,n_0^2 g^2 + (n_0^2 - g^2 - \sin^2 i)^2}]\}})^2\}} \\ &- \cos(\beta - i)\,(\cos\beta\sin i - \sin\beta\sqrt{\{\tfrac{1}{2}[n_0^2 - g^2 - \sin^2 i} \\ &+ \sqrt{4\,n_0^2 g^2 + (n_0^2 - g^2 - \sin^2 i)^2}]\}). \end{aligned}\right.$$

Da die Durchführung der Rechnung nach dieser Gleichung nicht gerade bequem ist, werden wir versuchen, einen einfacheren Ausdruck aufzustellen

§ 18. Aus der Gleichung ((2) § 7) erhält man unmittelbar

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} \sin\alpha\cos\beta = &\sin\beta\,\frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{\cos i} - \cos\alpha\sin\beta \\ &- (\sin\alpha\sin\beta - \cos\alpha\cos\beta + \cos\beta)\,\mathrm{tg}\,i \end{aligned}\right.$$

Da α und β nur wenige Secunden betragen, darf man $\cos\alpha$ und $\cos\beta$ gleich Eins setzen. Es wird dann

$$\sin\alpha = \sin\beta\,\frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{\cos i} - \sin\beta - \sin\alpha\sin\beta\,\mathrm{tg}\,i.$$

Das Glied $\sin\alpha\sin\beta\,\mathrm{tg}\,i$ bleibt sehr klein gegen $\sin\alpha$, bis i sich 90^0 nähert; daher darf man als Annäherung schreiben

$$\sin\alpha = \sin\beta\,\frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{\cos i} - \sin\beta,$$

---

1) Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 198. 1876.
2) Kirchhoff, Math. Optik. p. 173—177. Leipzig 1891.

Digitized by Google

oder wenn man noch an Stelle von $\sin\alpha$ und $\sin\beta$ die Winkel α, bez. β selbst einsetzt, so wird

$$\alpha = \beta\left(\frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{\cos i} - 1\right). \tag{5}$$

Die mit Hülfe von (5) berechneten Werthe für α werden alle zu gross sein, bis zur Incidenz 65° aber nur um wenige Secunden, bei 90° allerdings um unendlich viel. Lässt man nun an Stelle von n in (5) den Ausdruck für n' (3) treten, so erhält man die Gleichung

$$\left\{\begin{array}{l} \alpha = \beta\left\{\frac{1}{\cos i}\sqrt{\left\{\frac{1}{2}\left[n_0^2 - g^2 - \sin^2 i\right.\right.\right. \\ \left.\left.\left. + \sqrt{4\,n_0^2 g^2 + (n_0^2 - g^2 - \sin^2 i)^2}\right]\right\} - 1\right\}, \end{array}\right. \tag{C}$$

welche α als Function bekannter Grössen explicit darstellt, also die Berechnung der numerischen Werthe gestattet, welche nun ebenfalls um weniges zu gross ausfallen werden.

§ 19. Die Gleichung (C), nach welcher die Berechnung von α immer noch sehr mühsam ist, lässt sich in folgender Weise vereinfachen. Durch Addition und Subtraction der Grösse

$$\left(\frac{2\sin^2 i}{1 + g^2/n_0^2} + \frac{\sin^4 i}{2\,n_0^2(1 + g^2/n_0^2)^2}\right)$$

unter dem ersten Wurzelzeichen geht sie über in

$$\left\{\begin{array}{l} \alpha = \beta\left\{\frac{1}{\cos i}\sqrt{\left(n_0^2\left\{1 - \frac{\sin^2 i}{2\,n_0^2(1 + g^2/n_0^2)}\right\}^2\right.\right. \\ + \frac{1}{2}\left[\frac{2\sin^2 i}{1 + g^2/n_0^2} - \frac{\sin^4 i}{2\,n_0^2(1 + g^2/n_0^2)} - \sin^2 i - n_0^2(1 + g^2/n_0^2)\right. \\ \left.\left.\left. + \sqrt{n_0^4(1 + g^2/n_0^2)^2 - 2n_0^2\sin^2 i + 2n_0^2(g^2/n_0^2)\sin^2 i + \sin^4 i}\right]\right) - 1\right\}. \end{array}\right. \tag{6}$$

Setzt man nun $(+\,2\,n_0^2\sin^2 i)$ an Stelle von $(-\,2n_0^2\sin^2 i)$ unter dem zweiten Wurzelzeichen in (6) ein, d. h. addirt[1]) man $4\,n_0^2\sin^2 i$, so erhält man die Gleichung

1) Es beträgt die Grösse $4\,n_0^2\sin^2 i$ bei Silber nur etwa $^1/_{5000}$, bei Gold $^1/_{250}$, bei Kupfer $^1/_{70}$, bei Platin $^1/_{40}$, bei Nickel $^1/_{25}$ des Gesammtwerthes des Ausdruckes unter diesem Wurzelzeichen.

Digitized by Google

$$\alpha = \beta \left\{ \frac{1}{\cos i} \sqrt{\left(n_0^2 \left\{ 1 - \frac{\sin^2 i}{2\, n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)} \right\}^2 \right.} \right.$$
$$+ \tfrac{1}{2} \left[\frac{2 \sin^2 i}{1 + g^2/n_0^2} \left(1 - \frac{\sin^2 i}{4\, n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)} \right. \right.$$
$$\left. \left. - \frac{1 + g^2/n_0^2}{2} - \frac{n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)^2}{2 \sin^2 i} \right. \right.$$
$$\left. \left. + \sqrt{\frac{n_0^4 (1 + g^2/n_0^2)^4}{4 \sin^4 i} + \frac{n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)^3}{2 \sin^2 i} + \frac{(1 + g^2/n_0^2)^2}{4}} \right) \right] \Bigg) - 1 \Bigg\}.$$

Diesen Ausdruck kann man ohne weiteres in die Form

$$(7) \qquad \left\{ \alpha = \beta \left\{ \frac{1}{\cos i} \sqrt{\left(n_0^2 \left\{ 1 - \frac{\sin^2 i}{2\, n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)} \right\}^2 \right.} \right. \right.$$
$$\left. \left. + \left[\frac{\sin^2 i}{1 + g^2/n_0^2} \left(1 - \frac{\sin^2 i}{4\, n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)} \right) \right] \right) - 1 \right\}$$

bringen, und wenn man noch

$$\frac{\sin^2 i}{1 + g^2/n_0^2} \left(1 - \frac{\sin^2 i}{4\, n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)} \right)$$

gleich Null setzt[1]), so wird

$$(D) \qquad \alpha = \beta \left\{ \frac{n_0}{\cos i} \left(1 - \frac{\sin^2 i}{2\, n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)} \right) - 1 \right\}.$$

Diese Gleichung gibt die berechneten Werthe von α algebraisch zu klein. Bezeichnet man nämlich die Differenz zwischen den addirten und subtrahirten Grössen

$$\left\{ \frac{\sin^2 i}{1 + g^2/n_0^2} \left(1 - \frac{\sin^2 i}{4\, n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)} \right) \right.$$
$$- [\sqrt{n_0^4 (1 + g^2/n_0^2)^2 + 2\, n_0^2 \sin^2 i + 2\, n_0^2 g^2/n_0^2 \sin^2 i + \sin^4 i}$$
$$\left. - \sqrt{4 n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)^2 + 2 n_0^2 g^2/n_0^2 \sin^2 i - 2 n_0^2 \sin^2 i + \sin^4 i}] \right\}$$

mit d, so ergibt sich, dass d annähernd gleich dem Ausdruck

$$\frac{3 \sin^4 i}{n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)}$$

ist, d. h. der subtrahirte Ausdruck ist ein wenig grösser als

---

1) Der Werth von

$$\frac{\sin^2 i}{1 + g^2/n_0^2} \left(1 - \frac{\sin^2 i}{4\, n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)} \right)$$

ist bei Silber etwa $^1/_{60}$ des Gesammtwerthes unter dem Wurzelzeichen: bei Nickel $^1/_{30}$.

Digitized by Google

der addirte. Demgemäss unterscheiden sich die Werthe von α nach (C) und nach (D) um eine Grösse, die kleiner als

$$\frac{3\,\beta \sin^4 i}{n_0^2 (1 + g^2/n_0^2)^2}$$

sein muss. Wenn man aber das letzte Glied des Ausdruckes unter dem Wurzelzeichen in Gleichung (7) *nicht* gleich Null setzt, so reducirt sie sich sofort auf

$$\alpha = \beta \left\{ \frac{n_0}{\cos i} - 1 \right\}. \tag{E}$$

Die Theorie ergibt also schliesslich vier Gleichungen, welche die Berechnung von α gestatten, und zwar (B) die strenge Gleichung, (C) und (*D*) bedeutend vereinfachte Formeln, von denen erstere zu grosse, letztere zu kleine Werthe für α ergeben, welche aber selbst bei beträchtlichen Werthen von i nicht wesentlich von den mit Hülfe von (B) berechneten differiren. Schliesslich (E) ein sehr einfacher Ausdruck, der für Metalle mit grossem g und kleinem n_0 in erster Annäherung gilt.

§ 20. Aus der Voigt'schen Theorie hat schon Hr. Drude[1]) die Gleichung

$$\alpha = \beta \left\{ \frac{n_0}{\cos i} \left(1 - \frac{\sin^2 i}{2\, n_0^2 (1 + \varkappa^2)} \right) - 1 \right\}$$

zur annähernden Berechnung von α abgeleitet, und mit den Beobachtungen der Hrn. du Bois und Rubens an Eisen, Nickel und Cobalt verglichen. Diese Gleichung ist mit (D) identisch, da nach Hrn. Voigt $n_0 \varkappa = g$ ist, und, wie Hr. Drude gezeigt hat, darf sie in der einfacheren Form

$$\alpha = \beta \left\{ \frac{n_0}{\cos i} - 1 \right\}$$

geschrieben werden, wenn der Werth des Ausdruckes $2 n_0^2 (1 + \varkappa)$ beträchtlich ist. Diese Form aber ist mit (E) identisch. Letztere Gleichung lässt sich auch aus der Beer'schen Entwickelung der Cauchy'schen Theorie herleiten. Als annähernde Formel zur Berechnung von n' hat Beer[2]) die Gleichung

$$n'^2 = n_0^2 + \sin^2 i \tag{8}$$

1) P. Drude, Wied. Ann. **42.** p. 666. 1891.
2) Beer, Pogg. Ann. **92.** p. 412. 1854.

Digitized by Google

aufgestellt. Wenn man diesen Ausdruck für n' an Stelle von n in die Gleichung (5) einsetzt, so erhält man sofort

$$\alpha = \beta \left\{ \frac{n_0}{\cos i} - 1 \right\},$$

welche Beziehung wieder mit Gleichung (E) identisch ist.

§ 21. Die bisherigen Rechnungen sind rein algebraischer Natur und verloren allmählich jegliche physikalische Anschaulichkeit, wenn auch eine solche den ersten Ansätzen der Theorie innegewohnt haben mag. Anlässlich der mit der Prismenmethode schon erhaltenen Resultate hat Hr. H. A. Lorentz[1]) eine directe Ableitung für diesen Specialfall gegeben, wobei gerade jener Standpunkt möglichst gewahrt wird. Ausgangspunkt dieser inzwischen veröffentlichten, mir vom Verfasser vorher gütigst zur Verfügung gestellten Rechnung bilden einige völlig allgemeine und einwandfreie Ansätze, die in einfacher Weise zu folgender Gleichung für die Ablenkung führen:

$$\alpha = \beta \left\{ -1 + \operatorname{tg} i \sqrt{\left[-\frac{(\varkappa^2 - 1) n_0^2}{2 \sin^2 i} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{(\varkappa^2 + 1)^2 n_0^4}{\sin^4 i} + 2 \frac{(\varkappa^2 - 1) n^2}{\sin^2 i} + 1 \right)} \right]} \right\}$$

(a. a. O. § 14, Gleichung (21)), welche sich leicht so umformen lässt, dass sie mit unserer Gleichung (C) identisch wird. Am Ende desselben § 14 gibt Hr. Lorentz dann noch zwei Gleichungen, welche mit unseren (D), bez. (E) ohne weiteres übereinstimmen.

Vergleich mit den Beobachtungen.

§ 22. Um die gefundenen Gleichungen anzuwenden, braucht man die Werthe von g und von n_0. Die Grösse g ist schon von Wernicke[2]) und Rathenau[3]) direct gemessen worden. Abgesehen von älteren Autoren hat Hr. Rubens[4]) sie aus Bestimmungen des Reflexionsvermögens, und Hr. Drude[5]) aus Messungen der Reflexionsparameter berechnet. Aus der

1) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **46.** p. 244. 1892.
2) Wernicke, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** p. 75. 1878.
3) Rathenau, Inaug.-Dissert. Berlin 1889.
4) Rubens, Wied. Ann. **37.** p. 267. 1889.
5) Drude, Wied. Ann. **39.** p. 481. 1890.

Digitized by Google

Gleichung (2) erhält man leicht eine explicite Gleichung für n_0. Ersetzt man nämlich in (2) n durch den Ausdruck für n' (3), so wird

$$n_0 = Q\sqrt{1 + \frac{\sin^2 i}{Q^2 + g^2}}, \tag{9}$$

wo durch Q der Ausdruck

$$\frac{\sin(\alpha + \beta - i) + \cos\beta \sin i}{\sin\beta}$$

bezeichnet werden soll. Da bei so spitzen Prismen die Ablenkung direct proportional dem Prismenwinkel ist, durften die Mittel aus den Bestimmungen an allen Prismen eines jeden Metalls benutzt werden. In dieser Weise sollte die Wirkung der kleinen Unebenheiten und anderer Unvollkommenheiten der einzelnen Prismen ausgeglichen werden.

Es sind also die in Tab. 4 eingetragenen Zahlen die für das mittlere Prisma eines jeden Metalls mittels Gleichung (9) berechneten Werthe von n_0. Die Mittel aus diesen Zahlen müssen der Wirklichkeit besser entsprechen als die Werthe, die man mit Hülfe der Gleichung $\alpha = \beta(n_0 - 1)$ berechnet, auf welche sämmtliche Gleichungen (A—E) sich reduciren, wenn i gleich Null wird. Die Tabelle enthält nicht nur die Werthe von n_0 für die Metalle, die ich untersucht habe, sondern auch diejenigen für Eisen und Cobalt, nach den Beobachtungen der Hrn. du Bois und Rubens berechnet. Vorzugsweise habe ich die von Hrn. Rathenau direct experimentell ermittelten Werthe von g benutzt. Wo directe Bestimmungen fehlten, habe ich die von Hrn. Rubens oder die von Hrn. Drude gebraucht. Die von letzterem berechneten Werthe stimmen sehr gut mit den von Hrn. Rubens angeführten überein, dagegen sind die von Hrn. Rathenau ermittelten bedeutend kleiner; der Unterschied macht jedoch so wenig im Resultate aus, dass man diese oder jene Werthe hätte anwenden können. Man braucht also keinerlei Reduction wegen der Differenzen der Wellenlängen der von mir und der von den Hrn. Rathenau, Rubens oder Drude benutzten Lichtgattungen anzubringen.

Tabelle 4.

Incidenz	Gold $g=2{,}16$ $\lambda=65$ Rathenau	Silber $g=1{,}79$ $\lambda=65$ Rathenau	Kupfer $g=2{,}61$ roth (C) Rubens	Platin $g=2{,}03$ $\lambda=65$ Rathenau	Nickel $g=2{,}06$ $\lambda=65$ Rathenau	Eisen $g=1{,}78$ $\lambda=65$ Rathenau	Cobalt $g=4{,}19$ $\lambda=65$ Drude
				n_0			
0°	0,27	0,22	0,45	2,01	1,98	3,01	2,99
10°	0,33	0,31	—	—	—	—	—
20°	0,27	0,40	0,48	—	—	—	—
30°	0,22	0,38	0,49	1,90	2,00	3,12	3,12
40°	0,23	0,41	0,50	1,95	2,02	2,98	3,12
50°	0,26	0,38	0,51	2,04	1,96	3,13	3,24
55°	—	—	—	2,02	2,01	3,00	3,33
60°	0,24	0,35	0,46	2,06	2,06	2,99	3,15
65°	—	—	—	1,97	2,02	2,98	3,18
70°	—	—	0,48	—	—	—	—
Mittel	0,26	0,35	0,48	1,99	2,01	3,03	3,14

Man sieht, dass für jedes Metall die Werthe von n_0, aus den verschiedenen Incidenzen berechnet, befriedigend übereinstimmen, ausser bei Silber, wo n_0 aus $i = 0^0$ bedeutend kleiner erscheint als aus höheren Incidenzen berechnet. Jedenfalls lassen die Abweichungen keinerlei Gesetzmässigkeit erkennen.

§ 23. In Tab. 5 sind die beobachteten und berechneten Werthe von α zusammengestellt. Die als beobachtet bezeichneten Zahlen sind die Mittel aus den einzelnen in Tab. 3 eingetragenen, und die als berechnet bezeichneten sind die mit Hülfe der Gleichungen (B), (C), (D) und (E) berechneten Werthe von α, wenn als β die Mittel aus den brechenden Winkeln der Prismen eines jeden Metalls in Tab. 3, und als n_0 die Mittel in Tab. 4 und als g die von Hrn. Rathenau und von Hrn. Rubens gefundenen Werthe zur Berechnung verwendet sind. In die letzte horizontale Zeile unter jedem Metalle sind noch die nach der Gleichung (A), also nach dem Snellius'schen Gesetz berechneten Werthe von α eingetragen.

Dass die Theorie in der That die beobachteten Erscheinungen vollständig wiedergibt, lässt Tab. 5 zweifellos erkennen. Es stimmen die mittels der Gleichung (B) (g nach Rubens oder Drude) berechneten Werthe von α fast genau mit den beobachteten überein. Liegen die von Rathenau gefundenen Werthe von g der Rechnung zu Grunde,

Digitized by Google

so ist die Uebereinstimmung nicht so gut, doch sind die Abweichungen immer unter der Grenze der Beobachtungsfehler. Dagegen weichen mit wachsendem i die nach Snellius berechneten Werthe rasch von den beobachteten ab. Es sollte nach Snellius unter Anwendung rothen Lichtes totale Reflexion für Gold bei 15° 5′, für Silber bei 20° 30′ und für Kupfer bei 28° 42′ eintreten. Die Tabelle zeigt weiter, dass auch die Gleichungen (C), (D) und (E) bis $i = 70°$ innerhalb der Beobachtungsfehler als gültig betrachtet werden können.

§ 24. Eine graphische Darstellung dieser Resultate wird wesentlich dadurch erleichtert, dass man die an sämmtlichen Prismen von verschiedenen brechenden Winkeln beobachteten Werthe in der Weise umrechnet, dass sie sich sämmtlich auf denselben Prismenwinkel beziehen; als solchen wählen wir 25″, weil dieser Werth die Grössenordnung der untersuchten Prismenwinkel charakterisirt.

Tab. 6 enthält die für den fictiven Prismenwinkel von 25″ berechneten Werthe sowohl für die Metalle Eisen und Cobalt nach den Beobachtungen von du Bois und Rubens, als auch diejenigen für die fünf neu untersuchten Metalle. Die Berechnung nach (B) habe ich bis $i = 90°$ fortgesetzt. In die zweiten Horizontalzeilen eines jeden Tabellenabschnittes sind die wahrscheinlichen Fehler eingetragen. Zur Ermittelung dieser Fehler habe ich den einfachen Satz von Cornu[1]) angewandt, um zu bestimmen, ob dem Gesetz der zufälligen Zahlen Genüge geleistet wurde. Es ergab sich, dass das doppelte Quadrat des mittleren Fehlers, dividirt durch das Quadrat des Mittels aller Abweichungen ohne Rücksicht auf das Vorzeichen in den meisten Fällen sehr wenig von der Zahl π abweicht.

Zur graphischen Darstellung der Resultate in Tab. 6 wurden als Abscissen Strecken aufgetragen, welche den Incidenzen 10°, 20° . . . . . entsprechen. (Taf. II Fig. 1 u. 1a.) Dann dienen die Ablenkungen α als Ordinaten. Zeichnet man nun hiernach die theoretischen Curven, und bezeichnet man die den Beobachtungen entsprechenden Punkte durch Ellipsen, deren längere Axen proportional den wahrscheinlichen

1) Cornu, Ann. de l'Observatoire de Paris **13.** 1876.

Digitized by Google

$\lambda = 64 \cdot 10^{-6}$ cm

	Incidenz	0°	10°
Gold $\beta = 25{,}7''$ $n_0 = 0{,}26$	α beobachtet	$-18{,}9''$	-17
	α ber. B g = 2,91 (Rubens)	$-19{,}1$	-19
	α ber. B	$-19{,}1$	-19
	α ber. C	$-19{,}1$	-19
	α ber. D g = 2,16 (Rathenau)	$-19{,}1$	-19
	α ber. E	$-19{,}1$	-19
	α ber. A (Snellius)	$-19{,}1$	-20
Silber $\beta = 18{,}1''$ $n_0 = 0{,}35$	α beobachtet	$-14{,}1$	-12
	α ber. B g = 3,46 (Rubens)	$-11{,}8$	-11
	α ber. B	$-11{,}8$	-11
	α ber. C	$-11{,}8$	-11
	α ber. D g = 1,79 (Rathenau)	$-11{,}8$	-11
	α ber. E	$-11{,}8$	-11
	α ber. A (Snellius)	$-11{,}8$	-12
Kupfer $\beta = 33{,}7''$ $n_0 = 0{,}48$	α beobachtet	$-18{,}5$	—
	α ber. B	$-17{,}5$	—
	α ber. C	$-17{,}5$	—
	α ber. D g = 2,61 (Rubens)	$-17{,}5$	—
	α ber. E	$-17{,}5$	—
	α ber. A (Snellius)	$-17{,}5$	—
Platin $\beta = 21{,}9''$ $n_0 = 1{,}99$	α beobachtet	$+22{,}1$	—
	α ber. B g = 4,17 (Drude)	$+21{,}7$	—
	α ber. B	$+21{,}7$	—
	α ber. C	$+21{,}7$	—
	α ber. D g = 2,03 (Rathenau)	$+21{,}7$	—
	α ber. E	$+21{,}7$	—
	α ber. A (Snellius)	$+21{,}7$	—
Nickel $\beta = 30{,}1''$ $n_0 = 2{,}01$	α beobachtet	$+29.8$	—
	α ber. B g = 3,79 (Rubens)	$+30{,}4$	—
	α ber. B	$+30{,}4$	—
	α ber. C	$+30{,}4$	—
	α ber. D g = 2,06 (Rathenau)	$+30{,}4$	—
	α ber. E	$+30{,}4$	—
	α ber. A (Snellius)	$+30{,}4$	—

Digitized by Google

Tabelle 5.

20°	30°	40°	50°	55°	60°	65°	70°
+ 18.4	− 19.4	− 18,2	− 15,6	—	− 14,3	—	—
+ 18.7	− 18,2	− 17,2	− 15,2	—	− 13,0	—	—
+ 18.8	− 18,4	− 17,6	− 16,2	—	− 13,6	—	—
+ 18.8	− 18,4	− 17,5	− 16,0	—	− 13,4	—	—
+ 18.8	− 18,4	− 17,5	− 16.0	—	− 13,5	—	—
+ 18.6	− 18,0	− 17,0	− 15,3	—	− 12,4	—	—
+ Reflex.	—	—	—	—	—	—	—
+ 10.4	− 10,1	− 8,7	− 7,7	—	− 5,5	—	—
+ 11.4	− 10,8	− 9,9	− 8,3	—	− 5,5	—	—
+ 11.7	− 11,4	− 10,9	− 10,8	—	− 7,4	—	—
+ 11.6	− 11,2	− 10,5	− 9,3	—	− 6,7	—	—
+ 11.6	− 11,2	− 10,6	− 9,4	—	− 6,9	—	—
+ 11.4	− 10,8	− 9,9	− 8,3	—	− 5,4	—	—
+ 16,7	Tot. Reflex.	—	—	—	—	—	—
+ 16.5	− 15,0	− 12,4	− 7,8	—	− 4,3	—	+ 10,7
+ 16.6	− 15,4	− 13,2	− 9,5	—	− 3,1	—	+ 10,7
+ 16.6	− 15,4	− 13,1	− 9,3	—	− 3,0	—	+ 10,9
+ 16.6	− 15,4	− 13,1	− 9,4	—	− 3,2	—	+ 10,8
+ 16.5	− 15,0	− 12,6	− 8.5	—	− 1,3	—	+ 13,6
+ 21.6	Tot. Reflex.	—	—	—	—	—	—
−	+ 25,9	+ 33,4	+ 46,5	+ 54,0	+ 66,6	+ 75,5	—
−	+ 28,1	+ 34,4	+ 44,9	+ 52,8	+ 65,8	+ 79,1	—
−	+ 27,2	+ 32,5	+ 40,2	+ 48,4	+ 60,4	+ 71,7	—
−	+ 27,2	+ 32,5	+ 42,4	+ 48,9	+ 60,9	+ 73,0	—
−	+ 27,2	+ 32,5	+ 42,4	+ 48,9	+ 60,9	+ 72,5	—
−	+ 28,3	+ 34,9	+ 45,8	+ 54,0	+ 67,4	+ 81,1	—
−	+ 26,8	+ 31,9	+ 40,6	+ 47,2	+ 56,5	+ 69,8	—
−	+ 39,3	+ 48,3	+ 60,4	+ 73,6	+ 91,3	+ 110,6	—
−	+ 39,3	+ 48,1	+ 62,5	+ 73,5	+ 88,4	+ 109,9	—
−	+ 39,3	+ 48,0	+ 62,1	+ 72,5	+ 86,3	+ 106,2	—
−	+ 39,3	+ 48,0	+ 62,2	+ 72,8	+ 87,1	+ 107,3	—
−	+ 39.3	+ 48,0	+ 62,2	+ 72,8	+ 87,1	+ 106,7	—
−	+ 39,8	+ 48,9	+ 64,1	+ 75,4	+ 91,0	+ 113,1	—
−	+ 37,6	+ 44,8	+ 56,9	+ 66,3	+ 79,2	+ 97,7	—

∞
∞
J · + 5533,0

Digitized by Google

$\lambda = 64.10^{-6}$ cm.

	Incidenz		0°	10°	20°
Gold	α beobachtet		− 18,3″	− 16,7	− 17
	Wahrscheinliche Fehler		± 1,2″	1,1	
$\beta = 25''$	α berechnet	*B*	− 18,5	− 18,4	− 18
$n_0 = 0{,}26$		*C*	− 18,5	− 18,4	− 18
$g = 2.16$ (Rathenau)		*D*	− 18,5	− 18,4	− 18
		E	− 18,5	− 18,4	− 18
		A	− 18,5	− 20,1	Tot. Re
Silber	α beobachtet		− 19,5	− 17,2	− 14
	Wahrscheinliche Fehler		± 1,5	1,3	
$\beta = 25''$	α berechnet	*B*	− 16,2	− 16,2	− 16
$n_0 = 0{,}35$		*C*	− 16,2	− 16,1	− 1
$g = 1{,}79$ (Rathenau)		*D*	− 16,2	− 16,1	− 13
		E	− 16,2	− 16,1	− 13
		A	− 16,2	− 17,3	− 2
Kupfer	α beobachtet		− 13,7	—	− 12
	Wahrscheinliche Fehler		± 1.1	—	
$\beta = 25''$	α berechnet	*B*	− 13,0	—	− 12
$n_0 = 0{,}48$		*C*	− 13,0	—	− 12
$g = 2{,}61$ (Rubens)		*D*	− 13,0	—	− 12
		E	− 13,0	—	− 12
		A	− 13,0	—	− 1
Platin	α beobachtet		+ 25,2	—	—
	Wahrscheinliche Fehler		± 1,1	—	—
$\beta = 25''$	α berechnet	*B*	+ 24,8	—	—
$n_0 = 1{,}99$		*C*	+ 24,8	—	—
$g = 2{,}03$ (Rathenau)		*D*	+ 24,8	—	—
		E	+ 24,8	—	—
		A	+ 24,8	—	—
Nickel	α beobachtet		+ 24,7	—	—
	Wahrscheinliche Fehler		± 1,2	—	—
$\beta = 25''$	α berechnet	*B*	+ 25,2	—	—
$n_0 = 2{,}01$		*C*	+ 25,2	—	—
$g = 2{,}06$ (Rathenau)		*D*	+ 25,2	—	—
		E	+ 25,2	—	—
		A	+ 25,2	—	—
Eisen	α beobachtet		+ 50,2	—	—
$\beta = 25''$	α berechnet	*B*	+ 50,7	—	—
$n_0 = 3{,}02$		*C*	+ 50,7	—	—
$g = 1{,}78$ (Rathenau)		*D*	+ 50,7	—	—
		E	+ 50,7	—	—
		A	+ 50,7	—	—
Cobalt	α beobachtet		+ 49,9	—	—
$\beta = 25''$	α berechnet	*B*	+ 54,0	—	—
[illegible]6		*C*	+ 54,0	—	—
[illegible] (Drude)		*D*	+ 54,0	—	—
		E	+ 54,0	—	—
		A	+ 54,0	—	—

Digitized by Google

Tabelle 6.

30°	40°	50°	55°	60°	65°	70°	80°	90°
- 18.8	− 17,6	− 15,2	—	− 13,9	—	—	—	—
1.2	1.6	1.4	—	0.8	—	—	—	—
- 17,8	− 17,2	− 18,8	—	− 13.2	—	− 7.9	+ 7,5	+1546,0
- 17.8	− 17,1	− 15.6	—	− 12,9	—	− 7,4	+ 8.8	∞
- 17.8	− 17,1	− 15,6	—	− 13.0	—	− 7,8	+ 8,6	∞
- 17.6	− 16,5	− 14,9	—	− 12.0	—	− 6,0	+ 12,4	∞
—	—	—	—	—	—	—	—	—
- 13.9	− 11,6	− 10,5	—	− 7,6	—	—	—	—
1.9	1,2	1.2	—	1,5	—	—	—	—
- 15,6	− 14,7	− 13,0	—	− 9,3	—	− 3,0	+ 17,8	+1867,0
- 15,4	− 14,4	− 12,5	—	− 8,8	—	− 2,4	+ 18,1	∞
- 15.4	− 14,5	− 12,7	—	− 9,1	—	− 2.8	+ 18.1	∞
- 15,1	− 13,6	− 11,5	—	− 7,6	—	+ 0,6	+ 24,4	∞
Reflex.	—	—	—	—	—	—	—	—
- 11,1	− 9.2	− 5,8	—	− 3,2	—	+ 7,9	—	—
1.2	1,2	1,2	—	1,2	—	2.7	—	—
- 11,4	− 9.9	− 7.3	—	− 2.5	—	+ 7.5	+ 38,3	+2118.0
- 11.4	− 9,8	− 7.1	—	− 2,2	—	+ 7,9	+ 39,4	∞
- 11.4	− 9,8	− 7.2	—	− 2,4	—	+ 7,7	+ 38,9	∞
- 11.1	− 9.3	− 6,3	—	− 1,0	—	+ 10,1	+ 44,1	∞
Reflex.	—	—	—	—	—	—	—	—
- 29,6	+ 38,1	+ 53,1	+ 61,8	+ 76.1	+ 88,6	—	—	—
2.3	2,4	1.6	1,6	1,5	4,2	—	—	—
- 31.2	+ 37,4	+ 48,2	+ 56.0	+ 69,5	+ 82,3	+ 107,4	+ 237,0	+4227,0
- 31.2	+ 37,4	+ 48,4	+ 56,5	+ 70.0	+ 83,9	+ 109,7	+ 244,8	∞
- 31.2	+ 37,4	+ 48.4	+ 56,5	+ 70,0	+ 83,9	+ 109,7	+ 244,3	∞
- 32.4	+ 39.9	+ 52,4	+ 61,7	+ 77,0	+ 92,7	+ 120,4	+ 261,5	∞
- 30.6	+ 36,5	+ 46,4	+ 54.0	+ 64 6	+ 79,8	+ 103,1	+ 223,0	+4187.0
- 32.6	+ 40,2	+ 50.1	+ 61,1	+ 75,8	+ 91.8	—	—	—
1.2	1,5	1,9	2,2	2,6	3,6	—	—	—
- 32.6	+ 39.8	+ 51,5	+ 60,1	+ 71,4	+ 87,6	+ 112,6	+ 246,7	+4474.0
- 32.6	+ 39.8	+ 51,6	+ 60,4	+ 72,2	+ 88,7	+ 114,6	+ 251,8	∞
- 32.6	+ 39,8	+ 51,6	+ 60,4	+ 72,2	+ 88,7	+ 114,6	+ 248,4	∞
- 33.0	+ 40,6	+ 53,2	+ 62,6	+ 75,5	+ 93,9	+ 121,9	+ 264,4	∞
- 31,2	+ 37,2	+ 47,2	+ 55,0	+ 65,7	+ 81,1	+ 104,7	+ 227,0	+4220.0
- 64.9	+ 71.3	+ 95,8	+ 104,4	+ 122,3	+ 149,7	—	—	—
- 62.1	+ 72,7	+ 90,6	+ 103,4	+ 121,3	+ 146,3	+ 184,6	+ 391,0	+5526,0
- 62.1	+ 72,7	+ 90,8	+ 103,7	+ 121,9	+ 147,3	+ 186,2	+ 394,9	∞
- 62.1	+ 72.7	+ 90.8	+ 103,7	+ 121,9	+ 147,3	+ 186,2	+ 394,0	∞
- 62.5	+ 73,9	+ 92.8	+ 107,0	+ 126,5	+ 154,2	+ 196,5	+ 411,0	∞
- 61.2	+ 71,6	+ 88.9	+ 101,7	+ 119,5	+ 145,0	+ 184,0	+ 385,0	+5406.0
- 64.8	+ 76.5	+ 100,1	+ 119,7	+ 131,3	+ 161.4	—	—	—
- 65.9	+ 77,6	+ 97,0	+ 111,6	+ 131,3	+ 159,3	+ 202,1	+ 422,0	+5655,0
- 65.9	+ 77,6	+ 97,1	+ 111,7	+ 131,7	+ 160.2	+ 203,7	+ 425,7	∞
- 65.9	+ 77,6	+ 97,1	+ 111,7	+ 131,7	+ 160,2	+ 203,7	+ 425,1	∞
- 66.2	+ 78,1	+ 97,9	+ 112,7	+ 133.0	+ 161,9	+ 205,9	+ 429,9	∞
- 65,1	+ 75,9	+ 94,8	+ 108.0	+ 126,5	+ 152,7	+ 193,5	+ 404,0	+5533,0

Digitized by Google

Fehlern sind, so ergibt sich, dass die nach Gleichung (B) gezeichneten theoretischen Curven fast immer die Ellipsen schneiden, d. h. die beobachteten Werthe weichen von den mittels jener Gleichung berechneten nur innerhalb der Fehlergrenze ab.

§ 25. Der Gang der Function n' kann nun aus der Gleichung (3) oder (8) bestimmt werden. In Tab. 7 sind die Werthe von n' nach (3) eingetragen. Die nach (8), der Beer'schen vereinfachten Gleichung, berechneten unterscheiden sich von denen nach (3) in der zweiten Decimalstelle.

Aus Tab. 7 geht auch der Verlauf des Brechungsverhältnisses bei Gold, Silber und Kupfer hervor. Diese Grösse erreicht für Kupfer schon bei etwa 63° den Werth Eins und wächst bei höheren Incidenzen langsamer und langsamer, sodass die Ablenkung in der Nähe von $i = 63°$ einen Wechsel des Vorzeichens erfahren muss, was, wie man aus Tab. 5 erkennt, der Wirklichkeit entspricht. Der Uebergang von Minus zu Plus bei Gold und Silber findet erst bei Incidenzen statt, welche grösser als 70° sind, bei denen Beobachtungen aus praktischen Gründen nicht mehr angestellt werden konnten.[1]

§ 26. Die zum Vergleiche der Beobachtungen mit der Theorie nöthigen Ausdrücke habe ich im Obigen zunächst aus der v. Helmholtz'schen Gleichung (3) abgeleitet. Dass die Ergebnisse der Lorentz'schen, Voigt'schen, Cauchy'schen Analyse sich nur insofern von jenen unterscheiden, als irgend welche unbedeutende Vernachlässigungen eingeführt sind, erkennt man aus Tab. 5; folgt doch von den Gleichungen (C—E) direct (C) aus den Lorentz'schen, (D) aus den Voigt'schen, (E) aus den Cauchy-Beer'schen Rechnungen.

Nach alledem erscheint es statthaft: Erstens auf diesem Gebiete von *der* Theorie zu reden, da alle Sondertheorien schliesslich dieselben Resultate ergeben müssen und thatsächlich ergeben; zweitens zu behaupten, dass *die* Theorie, durch die völlig befriedigende Uebereinstimmung der von mir beobachteten mit den berechneten Werthen, sich als der Wirklichkeit entsprechend herausstellt.

Noch ist zu bemerken, dass auch die speciellen Theorien

1) Vgl. die folgende Abhandlung von du Bois und Rubens p. 206.

Digitized by Google

von Lommel[1]), Ketteler[2]) u. a. die als Erweiterungen der v. Helmholtz'schen zu betrachten sind, zweifellos zu denselben Resultaten führen würden.

Tabelle 7.

Incidenz	0°	10°	20°	30°	40°	50°	55°	60°	65°	70°	80°	90°
	n_0	n' (bei $\lambda = 64 \cdot 10^{-6}$ cm)										
Gold g=2.16 (Rathenau)	0,26	0,34	0,43	0,56	0,69	0,80	—	0,90	—	0,97	1,01	1,03
Silber g=1,79 (Rathenau)	0,35	0,39	0,48	0,60	0,72	0,83	—	0,92	—	0,99	1,03	1,05
Kupfer g=2,61 (Rubens)	0,48	—	0,59	0,69	0,80	0,90	—	0,98	—	1,05	1,09	1,10
Platin g=2.03 (Rathenau)	1,99	—	—	2,05	2,08	2,11	2,13	2,14	2,15	2,16	2,18	2,19
Nickel g=2,06 (Rathenau)	2,01	—	—	2,06	2,09	2,12	2,14	2,15	2,16	2,18	2,19	2,20
Eisen g=1,78 (Rathenau)	3,03	—	—	3,07	3,09	3,10	3,11	3,12	3,13	3,14	3,15	3,15
Cobalt g=4,19 (Drude)	3,16	—	—	3,19	3,21	3,22	3,23	3,25	3,26	3,27	3,28	3,28

II. Die Dispersion.

§ 27. Hr. Kundt hat bereits die Dispersion bezüglich weissen, rothen und blauen Lichtes für die oben untersuchten Metalle angegeben; um aber die Dispersion in Bezug auf bestimmte Wellenlängen zu ermitteln, habe ich mich eines Verfahrens bedient, ähnlich demjenigen, welches die Hrn. du Bois und Rubens für Eisen, Nickel und Cobalt schon angewandt haben. Eine nähere Beschreibung kann ich daher unterlassen. Die Ergebnisse der Messungen bei normaler Incidenz für die Linien Li_α, D, F und G sind in Tab. 8 zusammengestellt.

1) Lommel, Wied. Ann. 3. p. 339. 1878.
2) Ketteler, Wied. Ann. 7. p. 658. 1879.

Digitized by Google

Die Zahlen sind die Mittel aus den mit sämmtlichen Prismen eines jeden Metalls erhaltenen Werthen, welche mittels der Gleichung

$$n_0 = 1 + \frac{\alpha}{\beta}$$

berechnet wurden.

Tabelle 8.

	Li_α	D	F	G
	n_0			
Gold	0,29	0,66	0,82	0,93
Silber	0,25	0,27	0,20	0,27
Kupfer	0,35	0,60	1,12	1,13
Platin	2,02	1,76	1,63	1,41

Ein Vergleich dieser Resultate mit den von Hrn. Kundt gefundenen zeigt, soweit die unbestimmten Wellenlängen des von ihm benutzten Lichtes es erlauben, eine sehr gute Uebereinstimmung. Bei Silber treten sehr kleine Schwankungen im Werthe von n_0 auf, welche an die von Jamin[1]) erhaltenen erinnern. Es wäre sehr wünschenswerth, diese Zahlen zur weiteren Prüfung der v. Helmholtz'schen Dispersionstheorie zu benutzen. Der erheblichen Absorption wegen sind sie aber vermuthlich so fehlerhaft, dass ihre Anwendung nicht zulässig wäre. Eine solche Prüfung könnten wir mit Erfolg erst vornehmen, wenn uns die Resultate genauerer Messungen zur Verfügung ständen.

Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Kundt, für die mir freundlichst gewährte Belehrung und Unterstützung, sowie den Hrn. Privatdocenten Dr. Rubens und Dr. du Bois für die speciell bei dieser Arbeit geleistete Hülfe und Anregung meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Institut der Univ., 25. Juli 1892.

1) Beer, Pogg. Ann. **92**. p. 417. 1854.

Digitized by Google

II. *Ueber ein Brechungsgesetz für den Eintritt des Lichtes in absorbirende Medien; von H. E. J. G. du Bois und H. Rubens.*

(Hierzu Taf. II Fig. 2.)

§ 1. Wir sehen uns veranlasst, nochmals auf die Frage der Lichtbrechung an Metalloberflächen zurück zu kommen[1]), einmal durch die vorhergehende, im hiesigen Institute ausgeführte, Arbeit des Hrn. Shea; dann auch durch eine, inzwischen veröffentlichte, theoretische Untersuchung von Hrn. H. A. Lorentz[2]), deren Manuscript der Verfasser uns bereits gütigst zur Verfügung gestellt hatte.

Wir haben früher versucht, aus unseren Beobachtungen eines Specialfalles, der Ablenkung des Lichtes durch Metallprismen, eine allgemeinere, zunächst empirische, Beziehung abzuleiten, welche den *Austritt* des Lichtes aus Metallen in Luft darstellen sollte; ähnlich wie man den Grenzübergang zwischen zwei durchsichtigen Medien nicht etwa durch eine Prismen- oder Linsenformel, sondern durch das Snellius'sche Gesetz am allgemeinsten darstellt. Wir drückten uns damals (a. a. O. § 8. p. 512) wie folgt aus:

„Daher ist es dieser letzte Grenzvorgang (Austritt aus Metall in Luft) und kein anderer, den wir durch unsere Versuche näher kennen lernen können. Durch ihn muss i eindeutig bestimmt sein, wenn i_m gegeben ist. Für unseren Zweck empfiehlt es sich jedoch eher i als unabhängige Variable zu betrachten, da letzterer Winkel der direct gemessene ist. Wir setzen daher $i_m = f(i)$, eine zwar vorläufig unbekannte, aber offenbar einwerthige ungerade Function."

Zur Berechnung dieser Function wurde dann die Gleichung

$$f(i) = \int_0^i \frac{\beta\, d\, i}{\alpha + \beta} \tag{1}$$

abgeleitet; darin bedeuten i_m und i die Neigungen der Wellenfronten (Ebenen gleicher Phase) zur Grenzebene im Metall

1) du Bois und Rubens, Wied. Ann. **41.** p. 507. 1890.
2) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **46.** p. 255. 1892.

Digitized by Google

bez. in Luft, α die Ablenkung, β den Prismenwinkel. Diese Integration benutzten wir dann, um Brechungscurven für Nickel, Cobalt und Eisen zu berechnen (a. a. O. Fig. 3, p. 517).

§ 2. Den allgemeinen Verlauf der Curven für Metalle mit geringem Brechungsindex ($n_0 < 1$) haben wir zwar vorhergesagt (a. a. O. § 16); Beobachtungen an solchen wurden aber erst auf unsere Veranlassung von Hrn. Shea unternommen und auf diese zunächst unser Integrationsverfahren angewandt. Dabei wurden aber bald für i_m Werthe erhalten, welche 90° überschritten, ein Fall, der an und für sich physikalisch nicht denkbar ist, da er auf das Eintreten der Totalreflexion in diesen Metallen hindeuten würde, welches in Wirklichkeit sicher nicht stattfindet (vgl. Shea a. a. O. § 10).

Wir waren zuerst geneigt, an der Richtigkeit der Beobachtungen zu zweifeln, da aber alle weiteren, mit neuen Prismen angestellten Versuche das Gleiche ergaben, lenkte sich unser Verdacht von den Messungen auf das Rechenverfahren. Der Zweifel an der Zulässigkeit des letzteren wurde durch die theoretischen Ausführungen von Hrn. Lorentz (a. a. O. §§ 16—19) noch erheblich verstärkt und in bestimmte Bahnen gelenkt. Unser ziemlich versteckter Fehlschluss lässt sich nun genau localisiren: in dem oben citirten Passus ist nämlich die auf den ersten Anblick gerechtfertigte Behauptung: „i muss eindeutig bestimmt sein, wenn i_m gegeben ist", unrichtig; die hierauf basirte, an sich richtige, elementare Deduction wird dadurch hinfällig.

Durch die Lorentz'schen Ausführungen erscheinen die Vorgänge in Metallprismen derart klargestellt, dass eine weitere Discussion überflüssig ist. Zugleich ergibt sich aber statt unserer im allgemeinen unzulässigen Integration ein anderes Verfahren, um zu dem Brechungsgesetz zu gelangen, welches sich dann aber auf den *Eintritt* paralleler Lichtbündel gleichförmiger Intensität[1]) in die Metalle bezieht.

§ 3. Hr. Lorentz schreibt (a. a. O. § 18, p. 257) mit Bezug auf jenen Vorgang

---

1) Unter einem Lichtbündel gleichförmiger Intensität verstehen wir ein solches, dessen Amplitude in der Wellenfront constant ist, wie es ja stillschweigend fast immer vorausgesetzt wird. Hr. Lorentz hat a. a. O. gezeigt, wie sich Lichtbündel von ungleichförmiger Intensität in mancher Beziehung anders verhalten.

Digitized by Google

$$(2) \qquad i_m = \arcsin\left(\frac{\sin i}{\chi(i)}\right),$$

worin $\chi(i)$ das variabele Brechungsverhältniss n' bedeutet, für welches die Theorie die Gleichung

$$(3) \quad n'^2 = \tfrac{1}{2}\{n_0^2 - g^2 + \sin^2 i + \sqrt{4g^2 n_0^2 + (n_0^2 - g^2 - \sin^2 i)^2}\}$$

vorschreibt. Hr. Shea hat diese Function ebenfalls eingeführt und die theoretische Gleichung mit der Erfahrung völlig übereinstimmend gefunden (a. a. O. §§ 17, 26).

Durch Substitution von (3) in (2) und weitere vereinfachende Transformation, ergibt die Theorie als Brechungsgesetz für den Uebergang aus durchsichtigen in absorbirende Medien

$$(A) \qquad i_m = \operatorname{arc\,cot}\sqrt{L + \sqrt{L^2 + g^2 n_0^2 \operatorname{cosec}^4 i}}$$

Darin ist der Kürze halber $L = \tfrac{1}{2}\{(n_0^2 - g^2)\operatorname{cosec}^2 i - 1\}$ gesetzt; g und n_0 bedeuten den Extinctionsindex bez. den Brechungsindex bei senkrechter Incidenz (vgl. Shea a. a. O. § 16).

Lässt man nun den Extinctionsindex unbegrenzt abnehmen, so sieht man ohne weiteres, wie (A) für unmerklich absorbirende Medien übergeht in

$$(B) \qquad i_m = \operatorname{arc\,cosec}(n_0 \operatorname{cosec} i),$$

bekanntlich die ursprüngliche Gestalt, welche Snellius seinem Gesetze gab[1]); letzteres erscheint somit auch hier gewissermaassen als Specialfall einer allgemeineren Beziehung, indem es den Grenzübergang zwischen zwei Medien von verschwindend geringer Absorption beherrscht.

§ 4. Die Eigenschaften der Function (A) haben wir durch die ausgezogenen Brechungscurven (Taf. II Fig. 2) für die Metalle Co, Fe, Ni, Pt, Cu, Ag, Au näher dargestellt.[2]) Dabei sind die von Hrn. Shea benutzten Werthe von n_0 und g (für rothes Licht) zu Grunde gelegt worden. Die Bildebene wird durch die Diagonale $\overline{OQ}$ in zwei Gebiete getheilt; links oben befindet sich die Region der geringeren Brechungsverhältnisse ($n' < 1$), rechts unten diejenige der grösseren ($n' > 1$); die Diagonale

1) Die Sinusform wurde dann von Descartes gewählt; vgl. Poggendorff, Geschichte der Physik, p. 311.

2) Die Cobalt- und Nickelcurven sind von der Hülfsabcissenaxe $\overline{O'R}$ aus aufgetragen, weil sie sonst mit der Eisen- bez. Platincurve fast genau zusammenfallen würden.

Digitized by Google

selbst entspricht dem Falle $n' = 1$ und daher $i_m = i$, und bei Prismen $\alpha = 0$. Der Uebertritt einer Curve aus einem Gebiet in das andere durch Schneiden der Diagonale bedeutet daher für Prismen ein Verschwinden der Ablenkung unter Wechsel ihres Vorzeichens. Die Abscissen jener Schnittpunkte sind bestimmt durch die Gleichung

$$(4) \qquad i = \arcsin \sqrt{1 + \frac{g^2 n_0^2}{2M}},$$

worin M abgekürzt $= \frac{1}{2}(n_0^2 - g^2 - 1)$ gesetzt ist. Für Metalle, deren Brechungsindex kleiner als Eins ist, gibt es daher zwei Incidenzen, bei denen das Licht ungebrochen eintritt: erstens die senkrechte, zweitens die durch Gleichung (4) bestimmte. Folgende Werthe sind aus dieser Gleichung berechnet:

(Rothes Licht)

Kupfer	$i_m = i = 62{,}9^0$
Silber	$= 71{,}9^0$
Gold	$= 76{,}2^0$

Ein Blick auf Fig. 2 zeigt die Uebereinstimmung. Der Wechsel des Vorzeichens der Ablenkung bei Kupferprismen ist von Hrn. Shea (a. a. O. § 25) thatsächlich in der Nähe der vorgeschriebenen Incidenz $i = 63^0$ beobachtet worden; bei Silber und Gold würde dieselbe Erscheinung zweifellos eintreten, falls es praktisch durchführbar wäre, bei so beträchtlichen Incidenzen ($i > 70^0$) noch Beobachtungen anzustellen.

Schliesslich treffen die Curven senkrecht auf die Gerade $\overline{QR}$; die Schnittpunkte findet man aus der Gleichung

$$(5) \qquad i_m = \operatorname{arc\,cot} \sqrt{M + \sqrt{M^2 + g^2 n_0^2}}$$

worin M dieselbe Bedeutung hat wie in (4).

Da die Gerade $\overline{PQ}$ ($i_m = 90^0$) nirgends von den Curven geschnitten wird, tritt auch keine Totalreflexion ein, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

§ 5. Aehnlich wie bei unserer früheren Darstellung (a. a. O. Fig. 3) haben wir auch in der vorliegenden Fig. 2 für Kupfer, Gold und Silber hypothetische (punktirte) Curven gegeben, welche unter Voraussetzung der Gültigkeit des Snellius'schen Sinusgesetzes construirt sind. Die bei diesen Metallen mit geringem Brechungsindex ausserordentlich starke Wirkung der Absorption tritt daraus hervor; während nämlich im Ur-

Digitized by Google

sprunge die Brechungscurven die Snellins'schen noch tangiren, werden sie bei höheren Incidenzen mehr und mehr nach rechts verschoben. Bei den übrigen Metallen Cobalt, Eisen, Nickel, Platin würden die Snellius'schen Curven auch ein wenig links über den thatsächlichen liegen, indessen ist der Unterschied hier so gering, dass wir die hypothetischen Curven im Interesse der Deutlichkeit in diesen Fällen nicht eingezeichnet haben. Der Einfluss der Absorption ist hier, wenn auch weit geringer, so doch qualitativ derselbe, wie für Metalle mit geringem Brechungsindex. Die Erscheinung ist somit allgemein für alle absorbirende Medien charakteristisch.

Schliesslich möchten wir noch bemerken, dass die Anwendung des früher von uns benutzten, streng genommen unzulässigen, Integrationsverfahrens unsere damaligen Resultate für Eisen, Kobalt und Nickel, wegen des hohen Brechungsindex dieser Metalle, doch kaum merklich beeinflusst hat (vgl. a. a. O. §§ 13, 15). Wir halten daher folgende, damals ausgesprochene, Behauptungen qualitativ aufrecht und können sie ebenso gut auf den uns jetzt beschäftigenden Fall des *Eintritts* gleichförmig intensiver Lichtbündel in absorbirende Medien anwenden.

III. „Von den durch diesen Brechungsindex (definirt als $\lim i = 0 (\sin i / \sin i_m)$) charakterisirten idealen durchsichtigen Substanzen weichen die Metalle bei zunehmender Incidenz mehr und mehr in dem Sinne ab, dass einem gegebenen i_m ein *grösseres* i, resp. einem gegebenen i ein *kleineres* i_m entspricht (a. a. O. § 13, p. 518)."

Die Werthe der Abweichungen sind aus Fig. 2 zu ersehen; sie nehmen für die (bei rothem Lichte) untersuchten 7 Metalle in der Reihenfolge Au, Ag, Cu, Pt, Ni, Co, Fe ab.

„Indessen lässt sich der Verlauf der beiden Silber- und Goldcurven vorhersagen. Zunächst tangiren sie die gezeichneten Curven im Ursprung, biegen sich aber immer mehr concav der Abscissenaxe zu und schneiden unter keinen Umständen die Gerade $\overline{PQ}$, da dies totale Reflexion bedeuten würde; endlich müssen sie senkrecht zu $\overline{QR}$ auftreffen. Ihr Charakter ist also wesentlich derselbe, als der unserer für Nickel u. s. w. gefundenen Curven" (a. a. O. § 16).

Berlin, Physik. Inst. der Univ., 25. Juli 1892.

Digitized by Google

III. *Ueber das ultrarothe Emissionsspectrum der Alkalien; von Benjamin W. Snow.*

(Hierzu Tafel III—V Fig. 1—9.)

I. Einleitung.

Unsere Kenntniss von dem ultrarothen Theil des Sonnenspectrums verdanken wir wesentlich der Forschung der letzten fünfzig Jahre. Schon im Jahre 1840 gelang es Sir John Herschel[1]) eine ungleichmässige Vertheilung der Energie in dem jenseits des Roth liegenden Theil des Sonnenspectrums festzustellen, indem er beobachtete, dass ein mit Alkohol befeuchtetes Papier, auf welchem ein Sonnenspectrum entworfen wird, an verschiedenen Stellen des Spectrums verschieden rasch trocknet. Er schloss daraus, dass das continuirliche Sonnenspectrum von mehreren kalten Banden durchzogen ist.

Später haben Draper[2]), die beiden Becquerel[3]) und Lommel[4]) mittelst phosphorescirender Platten, Fizeau und Foucault[5]) unter Benutzung des Thermometers, Lamansky[6]), Mouton[7]), und Dessains[8]) mit der Thermosäule, Abney[9]) auf photographischem Wege, endlich Langley[10]) mit Hülfe des Bolometers, nicht nur die drei von Herschel und Draper

1) Sir John Herschel, Proc. Roy. Soc. p. 209. 1840. Phil. Mag. **16**, p. 331. 1840.

2) Draper, Phil. Mag. **24**. p. 456. 1842; **11**, p. 157. 1881.

3) E. Becquerel, Compt. rend. **69**. p. 999. 1869; **77**. p. 302. 1873 H. Becquerel, Compt. rend. **96**. p. 123. 1883; **99**. p. 417. 1884. Ann de Chem. et de Phys. **30**. p. 33. 1883.

4) Lommel, Wied. Ann. **40**. p. 681. 1890; **40**. p. 687. 1890.

5) Fizeau und Foucault, Compt. rend **25**. p. 449. 1847.

6) Lamansky, Monatsber. der k. Acad. d. Wiss. zu Berlin. p. 638. 1871. Pogg. Ann., **146**. p. 207. 1872. Phil. Mag. **43**. p. 282. 1872.

7) Mouton, Compt. rend. **89**. p. 298. 1879.

8) Dessains, Compt. rend. **95**. p. 435. 1882.

9) Abney, Phil. Trans. II. p. 653. 1880; p. 457. 1886.

10) Langley, Report of the Mount Whitney Expedition. p. 131. 1884. Phil. Mag. (5), **26**. p. 511. 1888.

Digitized by Google

entdeckten Banden bestätigt, sondern mehrere neue gefunden und die dazu gehörigen Wellenlängen gemessen.

Meines Wissens war Abney der erste, welcher das ultrarothe Emissionsspectrum der Metalle einer experimentellen Untersuchung unterzog. Er veröffentlichte[1]) im Jahre 1879, dass eine ultrarothe Lithiumlinie im Emissionsspectrum existire, welche mit der von ihm früher entdeckten Absorptionslinie übereinstimmt. Durch Verbrennen der Metalle im galvanischen Lichtbogen zeigten spätere Versuche[2]), dass auch Natrium zwei ultrarothe Linien von der Wellenlänge $\lambda = 0{,}8187\,\mu$ und $\lambda = 0{,}8199\,\mu$ hat. Die Intensität dieser Linien wurde auf 3 geschätzt, die Intensität der D-Linien als 10 angenommen.

Im Laufe der nächsten Jahre hat H. Becquerel gefunden, wahrscheinlich ohne die Arbeit von Abney zu kennen, dass mehrere Metalle ein interessantes Spectrum im Ultraroth besitzen. Die beiden von Abney entdeckten Natriumlinien wurden auch von Becquerel bestimmt und eine dritte Linie von noch grösserer Wellenlänge beobachtet.

Seine erste Methode[3]), um die Wellenlängen dieser Linien zu ermitteln, bestand darin, ein reelles Bild des Bogens, in dem die Metalle verbrannt wurden, auf dem Spalt des Spectrometers zu entwerfen, und das durch ein calibrirtes Prisma entstehende Spectrum mittelst eines phosphorescirenden Platte aufzunehmen. Ein Jahr später[4]) wurden diese Versuche unter Benutzung eines Rutherford'schen Gitters an Stelle des Prismas wiederholt. Wir werden später bei der Besprechung unserer Versuchsergebnisse auf die Resulte, welche Becquerel nach beiden Methoden erhielt, zurückkommen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit: „Ueber die Spectren der Alkalien", gelangen Kayser und Runge[5]) zu dem Resultat, dass die Wellenlängen der Spectrallinien eines Metalls dieser Gruppe sich durch eine Formel darstellen lassen. Diese Formeln, deren Constanten lediglich durch Messungen im

1) Abney, Phil. Mag. (5), **7**. p. 316. 1879.

2) Abney, Proc. Roy. Soc. **32**. p. 443. 1881.

3) H. Becquerel, Compt. rend. **97**. p. 71. 1883. Ann. d. Chem. et de Phys. **30**. p. 45. 1883.

4) H. Becquerel. Compt. rend. **99**. p. 374. 1884.

5) Kayser und Runge, Wied. Ann. **41**. p. 306. 1890.

Digitized by Google

sichtbaren und ultravioletten Spectrum gewonnen sind, haben natürlich nur in diesen Gebieten strenge Gültigkeit zu beanspruchen. Da indessen die Verfasser ihren Gleichungen eine allgemeine Gültigkeit zuschreiben, und die durch Extrapolation sich daraus ergebenden Wellenlängen der ultrarothen Linien mit den Angaben der früheren Beobachter nicht übereinstimmen, erschien es mir von Interesse, die Wärmespectren der Alkalien von neuem einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

II. Versuchsmethoden und Apparate.

1. Das Bolometer.

Seit längerer Zeit hat sich das Bolometer als das beste Mittel zum Studium des infrarothen Spectrums erwiesen. Dieses Instrument, welches in den Händen von Langley, Ångström, Robert von Helmholtz und Rubens zu einer grossen Vollkommenheit ausgebildet wurde, erfüllt sämmtliche Bedingungen, welche zur Lösung des vorliegenden Problems gestellt werden. Es hat sich gezeigt, dass sich temperaturempfindliche Widerstände von solcher Feinheit herstellen lassen, dass sie in einem selbst sehr reinen Spectrum die Breite der Spectrallinien nicht übertreffen, und dass ferner die Empfindlichkeit dieser Methode diejenige der photographischen in diesen Gebieten weit übersteigt.

Nach einer grossen Reihe von Vorversuchen wurde Platin als Material für die Bolometerwiderstände gewählt. Zwar ist dieses Metall niemals in solcher Reinheit[1]) zu beschaffen, dass sein Temperaturcoefficient demjenigen des Silbers, Kupfers, des Zinns oder Eisens gleichkommt, indessen besitzt es hinsichtlich der Haltbarkeit und Bequemlichkeit der Verarbeitung so beträchtliche Vorzüge vor den erwähnten anderen Stoffen, dass der durch den geringeren Temperaturcoefficenten bedingte Verlust an Empfindlichkeit dadurch reichlich compensirt wird.

Herr Professor E. L. Nichols zu Ithaca, New York, überliess mir in liebenswürdigster Weise eine Quantität Wollaston'schen Draht aus der Werkstatt von W. und L. E. Gurley, Troy, New York. Diesen sehr feinen Draht, dessen Durch-

1) Die geringsten Spuren von Iridium sind von erheblichem Einfluss.

Digitized by Google

messer nur 0,005 mm betrug, habe ich, während er sich noch in seiner silbernen Hülle befand, auf einem polirten Ambos flach gehämmert und dann mittelst Salpetersäure das Silber von dem darin befindlichen äusserst dünnen Platinband entfernt. Der so entstandene Platinstreifen, der sich durch das Hämmern nur wenig verlängert, besitzt eine Breite von 0,05 mm. Durch Rechnung ergibt sich hieraus seine Dicke zu 0,00036 mm.

Zwei in der beschriebenen Weise präparirte Fäden wurden dann nebeneinander auf einem Rähmchen von Glimmer mit Schellack befestigt. Das Rähmchen selbst wurde im Innern einer mit Diaphragma versehenen kreisförmigen Dose derart befestigt, dass der eine Streifen, welcher zuvor mit der Terpentinflamme geschwärzt war, sich gegenüber dem Diaphragma befand, also von allen Strahlen getroffen wurde, während der andere durch die Wände der Dose vollkommen geschützt war. Den Dimensionen des Diaphragmas entsprechend (3 × 7 mm), wurde den Platinfäden eine Länge von 7 mm gegeben.

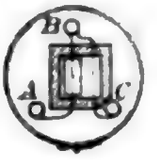


Fig. 1.

Fig. 1 stellt die Anordnung des Innern der Dose dar. Kupferdrähte, an den Enden der Platinfäden angelöthet, verbinden die Streifen mit den drei Messinghülsen *A*, *B*, *C*. Diese Hülsen passen auf drei entsprechende Stifte, welche ihrerseits zugleich als Befestigung für die Dose in der Bolometerfassung und Zuleitungscontacte dienen. *A* und *C* führen zu der Batterie, während bei *B* ein Zuleitungsdraht zum Galvanometer mündet.

Die beiden Widerstände waren möglichst gleich gemacht und jeder betrug nahezu 75 Ohm. Die beiden anderen Zweige der Wheatstone'schen Brücke wurden aus feinem Neusilberdraht hergestellt und bifilar auf Korke gewunden.

Die Bequemlichkeit des Experimentirens erfordert es, an dem Verhältniss der vier Zweige der Wheatstone'schen Brücke nach Belieben kleine Aenderungen vornehmen zu können. Zu diesem Zwecke bediente ich mich der folgenden Vorrichtung. Die zuletzt genannten, aus Neusilber gefertigten Zweige der Brücke waren durch einen 50 cm langen, 0,5 mm starken Neusilberdraht verbunden, welcher mit einem Schleifcontact versehen war.

Digitized by Google

Es zeigte sich, dass zur Regulirung der Brücke die einfache Verschiebung dieses Schleifcontacts nicht geeignet war. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Galvanometers brachte eine Lagenänderung des Schleifcontacts um Bruchtheile eines Millimeters bereits Ausschläge von mehreren Metern hervor, ein Umstand, welcher die Handhabung des Apparats ausserordentlich erschwerte. Es wurde deshalb auf dem Messdraht MM' (Fig. 2) ein zweiter verschiebbarer Contact angebracht und beide Contacte p und q mit den Enden eines geradlinig ausgespannten Platindrahtes PQ verbunden, auf welchem ein mit Quecksilber gefülltes T-förmiges Röhrchen G verschoben werden konnte. Dieses bildete zugleich das andere Ende der Galvanometerleitung. AB und BC sind die beiden in der Dose befindlichen Widerstände, AM und CM' die beiden anderen Zweige, durch den Messdraht MM' verbunden. Die Punkte A und C stehen in Verbindung mit der Batterie K.

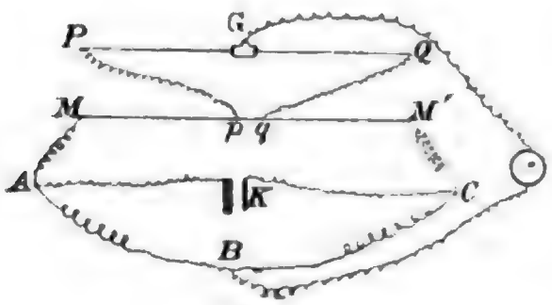


Fig. 2.

Die Einstellung der Brücke geschah in folgender Weise. Zunächst wurde den beiden Schleifcontacten p und q eine solche Lage gegeben, dass sich der Punkt, welcher mit B gleiches Potential hatte, zwischen ihnen befand und ihr Abstand möglichst verringert. Da der Widerstand der Zuleitungsdrähte pP und qQ gegen denjenigen der Messbrücke verschwindet, ist das Potentialgefälle zwischen den Punkten P und Q das nämliche, wie auf der Strecke pq. Man besitzt daher durch die beschriebene Vorrichtung ein Mittel, die Empfindlichkeit der Messbrücke innerhalb weiter Grenzen nach Belieben zu variiren.

Durch Verstellung von p und q werden die gröberen, und durch Verschiebung von G längs PQ die feineren Einstellungen vorgenommen.

Um die Temperaturempfindlichkeit des Instrumentes zu ermitteln diente mir eine Anordnung, welche von den Hrn. Rubens und Ritter[1]) beschrieben ist.

1) Rubens u. Ritter, Wied. Ann. **40.** p. 62. 1890.

Digitized by Google

Zu einem der beiden Bolometerzweige von 75 Ohm wurde ein Nebenschluss von 1000 Ohm Widerstand gelegt und von zwei Einheiten dieses Nebenschlusses eine zweite Abschaltung von 100 Ohm Widerstand vorgenommen (vgl. Fig. 3). In dieser letzteren Leitung befand sich ein Schlüssel. Durch Schliessen oder Oeffnen desselben wurde der Widerstand des ersten Nebenschlusses um nahezu 2 / 1000 . 2 / 100 seines früheren Betrages verändert, wodurch der Gesammtwiderstand des Bolometerzweiges eine Aenderung um ungefähr 75/1000 . 2/1000 . 2/100 erfährt.

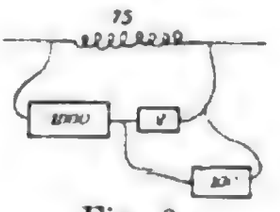


Fig. 3.

Da der Temperaturcoefficient des verwendeten Platins 0,0030 betrug, berechnet sich aus den gegebenen Zahlen und dem Ausschlage α die Empfindlichkeit zu

$$k = \frac{75}{1000} \cdot \frac{2}{1000} \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{1}{0{,}0030\,\alpha}.$$

Bei der Empfindlichkeit, bei welcher die meisten Beobachtungen angestellt wurden, betrug α ca. 130 mm. Es berechnet sich hieraus

$$k = \frac{1}{130\,000}$$

Grad Celsius.

Bei dieser Empfindlichkeit brachte eine Normalkerze in 1 m Entfernung einen Ausschlag von 150 mm hervor.

2. Das Galvanometer.

Es ist bekanntlich nicht schwierig, Bolometer von sehr hoher Temperaturempfindlichkeit herzustellen, wenn man über die Grösse der bestrahlten Fläche frei verfügen kann. Handelt es sich jedoch, wie in der vorliegenden Arbeit, um die Auffindung feiner Spectrallinien, so ist man genöthigt, Linearbolometer anzuwenden, bei welchen die bestrahlte Fläche im ganzen nur einen kleinen Bruchtheil eines Quadratmillimeters einnimmt. Wie bereits erwähnt, bestand in meiner Versuchsanordnung der belichtete Zweig aus einem Platinstreifen von $^1/_{20}$ mm Breite und 7 mm Länge, also ca $^1/_3$ qmm.

Da nun die erreichbare Temperaturempfindlichkeit nahezu mit der Wurzel der verfügbaren Fläche abnimmt, war zur Erreichung der zu erfolgreichen Beobachtungen erforderlichen

Digitized by Google

Empfindlichkeit die Anwendung eines Galvanometers von höchster Sensibilität nothwendig. Nach mehreren erfolglosen Versuchen mit Instrumenten, welche ich in dem hiesigen Institute vorfand, entschloss ich mich dazu, selbst ein Instrument von ausreichender Empfindlichkeit herzustellen.

Da die Anwendungen empfindlicher Galvanometer auch auf anderen Gebieten sehr zahlreich sind, halte ich es nicht für uninteressant, auf die Construction des Instrumentes näher einzugehen.

Zur Erreichung einer möglichst hohen Empfindlichkeit ist dasjenige astatische System das geeignetste, welches die Vorzüge eines möglichst geringen Trägheitsmomentes und möglichster Stärke und Gleichmässigkeit der Magnetisirung vereinigt. Um diesen Bedingungen so gut als möglich zu entsprechen, bediente ich mich der folgenden Einrichtung.

Fig. 4.

Nach dem Vorgange von Sir William Thomson bestanden die Magnete aus 3—4 mm langen Stahlstäbchen, welche auf ein äusserst dünnwändiges Capillarröhrchen aus Glas aufgeklebt waren, und zwar derart, dass die Hälfte auf der Vorderseite (vgl. Fig. 4), die Hälfte auf der Rückseite des Stäbchens befestigt wurde.

Den Stahl zur Anfertigung der Magneten für das astatische System lieferte eine sehr kleine Uhrfeder, die in Ferrocyankalium geglüht und in Quecksilber gehärtet wurde.

In der Mitte zwischen beiden Magnetensystemen sitzt, in einer Fassung aus dünnem Papier, ein kleiner Spiegel von 5 mm Durchmesser und 0,14 mm Dicke. Um einen tadellosen Spiegel herzustellen, wurden etwa 50 Mikroskopdeckgläschen in kleine Quadrate von 5 mm Seite zerschnitten, gereinigt und auf ein Stück planparalles Glas gelegt.

Betrachtet man alsdann die Plättchen in dem monochromatischen Lichte der Natriumflamme, so erkennt man leicht an der Form und Lage der Interferenzstreifen, welche Stücke sich zur Herstellung brauchbarer Spiegel eignen.

Im allgemeinen werden die Interferenzstreifen elliptisch oder hyperbolisch gekrümmt sein, ein Zeichen dafür, dass die betrachtete Fläche zwei merklich verschiedene Hauptkrümmungsradien besitzt. Es ist leicht einzusehen, dass solche

Digitized by Google

Flächen keine guten Reflexionsbilder geben können, da ein astigmatisches Auge dazu gehören würde, um die Gegenstände in ihrer natürlichen Form zu erblicken.

Bilden hingegen die Interferenzstreifen Systeme von parallelen Geraden oder concentrischen Kreisen, so hat man es mit Ebenen oder Rotationsflächen zu thun, welche im allgemeinen hinreichend gute Bilder liefern.

Von diesen Stücken wurde eine Anzahl ausgewählt, versilbert und mittels Fernrohr und Scala untersucht, und schliesslich dasjenige, welches die besten Bilder gab, an der Nadel des Galvanometers in der beschriebenen Weise befestigt.

Das Gewicht der ganzen Nadel, also der 12 Magnete, des Spiegels, der Fassung und Stange betrug etwa 80 mg.

Als Suspension für die Nadel diente ein 40 cm langer, äusserst feiner Quarzfaden. Auf meine Anfrage hin hatte Hr. Prof. Boys die Liebenswürdigkeit, mir einige sehr feine, ca. 10 cm lange Fäden zu übersenden. Ich trug damals Bedenken dieselben anzuwenden, da ich vermuthete, dass ihre Torsion im Verhältniss zu der äusserst geringen Richtkraft des astatischen Systems zu gross sei, ein Irrthum, von welchem ich unterdessen durch andere Versuche zurückgekommen bin.

Neben der Construction der Nadel war es insbesondere die Herstellung der Rollen, auf welche ich Sorgfalt verwendete; hauptsächlich wurde auf die möglichst günstige Ausnutzung des Wickelungsraumes Werth gelegt. Es erschien mir hierbei hauptsächlich die Beachtung folgender Punkte von Wichtigkeit. Einmal handelt es sich darum, der Rolle eine solche Form zu geben, dass sie für einen Strom von bestimmter Stärke bei möglichst geringem Widerstande eine möglichst kräftige magnetische Wirkung ausübt. Eine einfache Ueberlegung zeigt[1]), dass man zu diesem Zwecke dem Wickelungsraume eine solche Gestalt geben muss, dass seine Oberfläche von den durch den Strom hervorgebrachten magnetischen Kraftlinien umgrenzt wird. Ferner wird die Wirksamkeit dadurch gesteigert, dass man die Drahtwindungen möglichst dicht an die Nadel bringt.

1) Maxwell, Electricity and Magn. Sec. Ed. Art. 717; Ayrton, Mather and Sumpner, Phil. Mag. (5) **30.** p. 63. 1890.

Digitized by Google

Um diesen beiden Bedingungen nach Möglichkeit zu entsprechen, habe ich ein Verfahren angewandt, welches gestattet, die Spule oder Hülse, die beim Aufwinden des Drahtes gewöhnlich als Grundlage dient, vollkommen zu entbehren und gleichzeitig der Rolle annäherungsweise die gewünschte Form zu geben.

Zu diesem Ende liess ich einen Messingkolben *a c e f d b* (im Axialschnitt in Fig. 5 gezeigt) herstellen, dessen Durchmesser am konischen Ende bei *c d* 3 cm, bei *a b* 6 mm betrug. Auf diesem Kolben war ein kreisförmiger Wulst *H* befestigt. Dieser diente als Widerlage für die quadratische Messingplatte *C D*, welche mit einer kreisförmigen Bohrung versehen war, sodass sie über den cylindrischen Theil des Kolbens geschoben werden konnte. An dem spitzen Ende des Kolbens *a b* wurde mit Hülfe der Schraube *S* die Platte *A B* befestigt. Der Abstand der beiden Platten *A B* und *C D* betrug $1^1/_2$ cm.

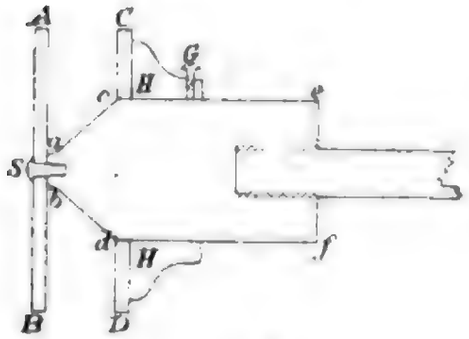


Fig. 5.

In diesem zwischen Kolben und beiden Platten befindlichen Raume ist der Draht so gewunden, dass der Theil bis zu *c d* mit 1100 Windungen von 0,25 mm und der übrige mit 700 Umdrehungen von 0,5 mm starkem Drahte gefüllt ist.

Der mit Draht bewickelte Kolben wurde in flüssiges Paraffin eingetaucht und darin eine Zeit lang ausgekocht. Alsdann brachte man das den Kolben enthaltende Paraffinbad unter den Recipienten einer Luftpumpe. Durch allmähliches Auspumpen wurde die in der Umspinnung der Drähte noch enthaltene Luft entfernt und die Feuchtigkeit verdampft, welche während des Wickelns in das Isolationsmaterial eindringt. Oeffnete man den Hahn des Recipienten, so bewirkte der beim Luftzutritt wirkende Druck, dass das Paraffin in die feinsten Poren der Rolle eindrang, sodass nach dem Erkalten sich eine leicht zu handhabende compacte Masse bildete.

Es wurde dann das überflüssige Paraffin abgeschnitten, die Schrauben *S* und *G* entfernt und eine Spitzflamme zunächst gegen die Platte *A B* gerichtet, wodurch diese schnell heiss

Digitized by Google

wurde und von dem daran in Paraffin eingebetteten Draht glatt abglitt. Auch der Kolben wurde mittels der Stichflamme erhitzt und in ähnlicher Weise, ohne den Draht zu beschädigen, entfernt.

Die Rolle, welche nunmehr nur noch mit der hinteren Platte *C D* in Verbindung stand und deren Windungen lediglich durch das Paraffin zusammengehalten wurden, gelangte in dieser Form bei der Zusammensetzung des Galvanometers zur Anwendung.

Vier Rollen von dieser Beschaffenheit wurden schliesslich paarweise genau senkrecht untereinander in einem parallel-

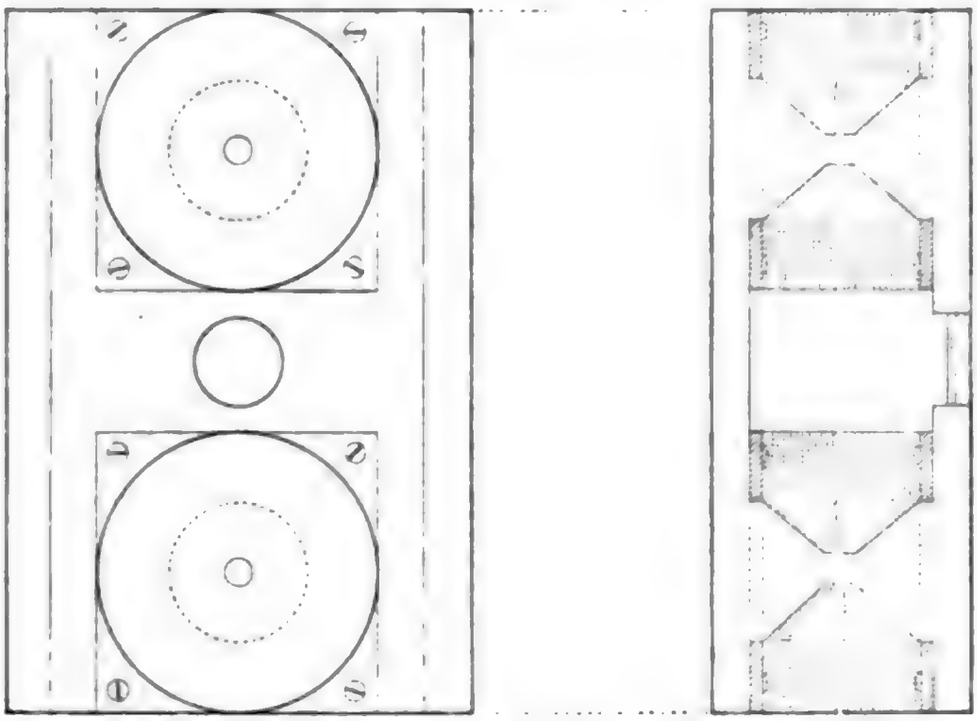


Fig. 6.

epipedischen Kasten (vgl. Fig. 6) befestigt und zwar derart, dass sich die Flächen, welche bei der Herstellung durch die Platte *AB* begrenzt waren in 1 mm Abstand einander gegenüber standen. Die Vorder- und Rückwand des Kastens, welche die Rollen trugen, waren aus Holz, die beiden Seitenwände aus Glas gefertigt. Man konnte daher die Vorgänge im Innern des Kastens leicht von aussen prüfen, insbesondere die freie Aufhängung der Nadel controlliren.

Die Drahtenden der vier Rollen wurden durch Klemmschrauben gebildet, welche auf der Vorderwand des Kastens befestigt waren. Ein Theil dieser Wand, welcher u. a. die

Digitized by Google

beiden Rollen trug, konnte nach Belieben entfernt und wieder eingesetzt werden, wodurch das Innere des Kastens allen Manipulationen leicht zugänglich gemacht wurde.

Fügt man noch hinzu, dass der erwähnte Kasten auf einem mit drei Stellschrauben versehenen Brett ruhte, und in der Mitte seines Deckels eine verticale Glasröhre von 40 cm Länge trug, an deren oberen Ende der zur Suspension dienende Quarzfaden befestigt war, so ist das benutzte Galvanometer vollkommen beschrieben.

Für die characteristischen Constanten dieses Galvanometers ergaben sich folgende Werthe: waren die vier Rollen hintereinander verbunden, so durchfloss der Strom 7200 Drahtwindungen, deren Widerstand 140 Ohm betrug. Astasirte man mit Hülfe eines äusseren Magneten das System bis zu einer (ganzen) Schwingungsdauer von 20 Secunden, so entsprach, bei einem Scalenabstand von 3 Metern, 1 mm Ausschlag einem Strom von $1{,}5 \times 10^{-11}$ Amp. Bei der Ausführung der definitiven Versuche erwies sich jedoch eine erheblich geringere Empfindlichkeit als ausreichend und es wurde deshalb das Instrument meist mit 7 Secunden Schwingungsdauer benutzt. Auch dann war die Empfindlichkeit noch beträchtlich grösser, als diejenige der käuflichen Galvanometer.

3. Calibrirung des Prismas.

Zur Erzeugung der Spectra diente ein Spectrometer von Schmidt und Haensch, versehen mit einem grossen Prisma aus mittlerem Silicatflint von starker Dispersion. Nach reichlicher Ueberlegung habe ich ein solches dem Diffractionsgitter vorgezogen, da die Uebereinanderlagerung der Spectra im Infrarothen die Auffindung unbekannter Spectrallinien wesentlich erschwert und es ferner sehr schwierig ist, Gitterspectra von grosser Intensität und genügender Reinheit zu erzeugen.

Das Prisma habe ich in der vor Kurzem von Hrn. Rubens[1]) beschriebenen Methode wiederholt calibrirt, wobei mir Hr. Rubens selbst behülflich war. Die Versuche lieferten gut übereinstimmende Resultate, so dass die Abhängigkeit der

1) Rubens, Wied. Ann. **45**. p. 238. 1892.

Digitized by Google

Wellenlängen der ultrarothen Strahlen von dem Dispersionswinkel auf ungefähr $^5/_{1000}$ genau festgestellt werden konnte.

Fig. 1, Taf. III enthält das von Interferenzstreifen durchzogene Energiespectrum der Knallgaslampe, wie es sich nach der ersten Versuchsreihe ergab. Die doppelte Dicke der die Interferenzstreifen hervorbringenden Luftschicht multiplicirt mit dem Cosinus des Einfallswinkels der Strahlen φ betrug nach den Ablesungen im sichtbaren Gebiet $k = 6{,}677\,\mu$. Für die Ordnungszahl des ersten infrarothen Streifens a ergab sich $n = 9$. Mit Hülfe dieser Constanten und der beobachteten Lage der Maxima und Minima, welche nach der von Hrn. Rubens angegebenen Weise corrigirt wurde, erhielt ich für die folgenden Ablenkungen die zugehörigen Wellenlängen.

Tabelle I.

Benennung	φ	λ	Benennung	φ	λ
H_γ	50° 51½′	0,434 μ	b_3	46° 49′	1,026 μ
F	49° 46½′	0,486 „	a_4	39½′	1,111 „
D	48° 31½′	0,589 „	b_4	30′	1,214 „
C	2½′	0,656 „	a_5	20½′	1,336 „
a_1	47° 37′	0,753 „	b_5	9′	1,482 „
b_1	26½′	0,786 „	a_6	45° 55½′	1,669 „
a_2	16′	0,834 „	b_6	37½′	1,906 „
b_2	7′	0,889 „	a_7	14½′	2,225 „
a_3	46° 58′	0,952 „	b_7	44° 45½′	2,668 „

Genau in der gleichen Weise, aber bei anderer Dicke der die Interferenz hervorbringenden Luftschicht und dementsprechend veränderter Streifenbreite wurden zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt, so dass man drei von einander unabhängige Dispersionscurven für das Prisma erhielt. Aus jeder dieser Dispersionscurven wurde mittelst Interpolation die einer Reihe von äquidistanten Ablenkungen entsprechenden Wellenlängen festgestellt. Die folgende Tabelle gibt die Resultate, welche hierbei erhalten wurden. Die erste Spalte enthält die betreffenden Winkel φ, die folgenden drei die den einzelnen Dispersionscurven entnommenen Wellenlängen, die letzte das Mittel aus diesen Werthen.

Digitized by Google

Tabelle II.

φ	I	II	III	Mittel λ
50° 51′	0.434 μ	0.434 μ	0,434 μ	0.434 μ
49° 46′	0,486 „	0.486 „	0.486 „	0,486 „
48° 31½′	0,589 „	0,589 „	0,589 „	0,589 „
2′	0,656 „	0,656 „	0,656 „	0,656 „
47° 50′	0,695 „	0,690 „	0,686 „	0,690 „
40′	0,729 „	0,722 „	0,723 „	0,725 „
30′	0,767 „	0,761 „	0,766 „	0,765 „
20′	0,813 „	0,809 „	0,814 „	0,812 „
10′	0,872 „	0,864 „	0,872 „	0,869 „
0′	0,940 „	0,937 „	0,945 „	0,941 „
46° 50′	1,018 „	1,014 „	1,022 „	1,018 „
40′	1,109 „	1,104 „	1,112 „	1,108 „
30′	1,215 „	1,218 „	1,222 „	1,218 „
20′	1,339 „	1,347 „	1,348 „	1,335 „
10′	1,473 „	1,481 „	1,482 „	1,479 „
0′	1,611 „	1,610 „	1,617 „	1,613 „
45° 50′	1,746 „	1,743 „	1,751 „	1,747 „
40′	1,881 „	1,872 „	1,887 „	1,880 „
30′	2,017 „	2,004 „	2,022 „	2,014 „

Aus den Zahlen dieser letzten Spalte und den entsprechenden Winkeln wurde schliesslich die Dispersionscurve (Fig. 2, Taf. III) construirt, welche bei den folgenden Messungen zur Bestimmung der Wellenlängen verwendet wurde.

Da die Dispersion im sichtbaren Gebiet sehr gross ist, habe ich für diesen Theil des Spectrums unter Benutzung einer grösseren Zahl der Fraunhofer'schen Linien die Dispersionscurve in vergrössertem Maasstab entworfen. Es sind daher die für die metallischen Linien angegebenen Wellenlängen im sichtbaren Spectralgebiet genauer, als in dem jenseits des Roth gelegenen Spectrum.

4. Ueber die Handhabung des Bolometers.

Bevor ich mich der Beschreibung der Versuche selbst zuwende, will ich einige Vorsichtsmaassregeln nicht unerwähnt lassen, welche man bei der Handhabung des Bolometers mit Vortheil anwendet.

Wie bereits zu Anfang erwähnt, sind zwei Zweige des Bolometers aus Neusilber, die beiden übrigen aus Platin gefertigt.

Von diesen letzteren ist der eine, welcher der Strahlung ausgesetzt wird, berusst worden und hat hierbei durch die Erwärmung seinen Temperaturcoefficienten ein wenig geändert. Infolge dieses Umstandes ist das Gleichgewicht der Wider-

Digitized by Google

stände innerhalb der Wheatstone'schen Brücke immer nur für eine einzige Temperatur erfüllt. Steigt oder sinkt daher die Temperatur des Zimmers, so fängt das Scalenbild in der einen oder in der anderen Richtung an zu wandern.

Es ist deshalb gut, einige Zeit vor Beginn der Versuchsreihe, den Hülfsstrom zu schliessen, die Gasbrenner, welche die Scala[1]) beleuchten, anzuzünden, die electrische Lampe, deren Anwendung später beschrieben wird, in Thätigkeit zu setzen und zugleich die Zimmerthüre zu öffnen, so dass sich in Bezug auf die Temperatur ein stationärer Zustand herstellt.

Es ist schwierig, auf diese Weise die Wanderung der Scala vollkommen zu beseitigen, aber es gelingt leicht zu bewirken, dass das Bild während einiger Minuten auf demselben Scalentheil (cm) stehen bleibt. Den Sinn dieser schwachen noch vorhandenen Wanderung habe ich ohne Ausnahme durch weiteres Oeffnen oder Schliessen der Thüre, manchmal um nicht mehr als 1 cm, umkehren können. Aus diesem Grunde ist es mir oft gelungen, allein durch Reguliren der Thüröffnung die Nullstellung am Galvanometer während der drei Stunden, welche die Versuchsreihe in Anspruch nahm, soweit constant zu halten, dass es nicht nöthig war, während dieser Zeit Veränderungen in der Einstellung des Schleifcontacts *G* (Fig. 2) vorzunehmen.

Die geringen Fehler, welche durch die noch etwa vorhandene Wanderung des Nullpunkts herbeigeführt werden können, habe ich dadurch zu eliminiren gesucht, dass ich den Nullpunkt der Nadel vor und nach jeder Elongation fesstellte und beide Ablesungen gleichzeitig in Rechnung zog. Eine gleichmässige Wanderung würde bei diesem Beobachtungsverfahren vollkommen ohne Einwirkung auf das Resultat sein.

Es wurden bei sämmtlichen Energiemessungen niemals endgültige Einstellung der Galvanometernadel, sondern erste Ausschläge abgelesen. Es wird hierdurch eine nicht unerhebliche Zeitersparniss herbeigeführt und der Einfluss der zufälligen magnetischen, mechanischen und thermischen Störungen vermindert, denen man trotz Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln in einem stark besuchten, inmitten einer grossen Stadt gelegenen Laboratorium jederzeit ausgesetzt ist.

1) Die Scala befand sich von dem Fernrohre getrennt in ca. 3 m Entfernung von dem Bolometer und war von diesem durch Pappschirme isolirt.

Digitized by Google

Auch bei dieser Art der Ablesung sind die beobachteten Ausschläge, wie Hr. Merritt[1]) gezeigt hat, der Energie der Strahlung proportional.

An jeder Stelle des Spectrums wurde die Energie durch zwei solche Beobachtungen festgestellt.

III. Das Spectrum des Kohlenbogens.

Längere Zeit hindurch versuchte ich vergeblich, durch Verbrennen der Alkalien in dem Bunsen'schen Brenner oder in dem Knallgasgebläse Spuren von Linien im ultrarothen Spectrum zu entdecken. Erst, als ich den electrischen Kohlenbogen zur Anwendung brachte, gelang es mir, nach dieser Richtung Resultate zu erhalten.

Da die Befürchtung nahe lag, dass ein Theil der beobachteten infrarothen Spectrallinien nicht von den verbrennenden Alkalien, sondern von dem Kohlenbogen selbst herrühre, habe ich mich zunächst in eingehender Weise mit dem infrarothen Spectrum des Kohlenbogens beschäftigt.

Zur Erzeugung desselben diente eine alte Duboscq'sche Bogenlampe, welche mit dem constanten Strom der Berliner Centralen (110 Volt) gespeist, sehr ruhig brannte. Durch Einschalten von Widerstand wurde derselbe auf 7,5 bis 7,8 Amp. constant gehalten. Zur Erhaltung eines gleichmässig brennenden Lichtbogens von passender Länge ($6^1/_2$ mm) erschienen mir nach mannigfachen Versuchen Kohlen von 8 mm Durchmesser am geeignetsten; auch war es vortheilhaft, als Anode eine Dochtkohle zu benutzen.

Von dem Kohlenbogen wurde mittels einer Linse ein reelles, ungefähr auf das doppelte vergrössertes Bild auf den Spalt des Spectrometers geworfen. Mit Hülfe eines Diaphragmas, welches sich in geringer Entfernung vor dem Spalte befand, wurden die Bilder der leuchtenden Kohlen sowie der grösste Theil des Bogens abgeblendet, sodass nur ein ca. 7 mm langer, äusserst schmaler, dem centralen Theile des Bogens angehörender rechteckiger Ausschnitt derselben in den Collimator des Instrumentes eindringen konnte.

Die Breite des Spaltes betrug bei sämmtlichen definitiven

1) Merritt, Am. Journal of Sci. (3) **41.** p. 422. 1891.

Digitized by Google

Versuchen etwa 0,1 mm, d. i. 1,68 Minuten im Spectrum, diejenige des (berussten) Bolometerfadens 0,1 mm, entsprechend 1,6 Winkelminuten.

Die Stärke des Stromes in der Wheatstone'schen Brücke war stets nahezu die gleiche, $^1/_{40}$ Amp.; jedoch wurde vor und nach jeder Versuchsreihe die Temperaturempfindlichkeit durch besondere Ablesungen in der oben beschriebenen Weise festgestellt, sodass die sämmtlichen Versuchsreihen aufeinander bezogen werden können.

Die Energie wurde stets den beobachteten Galvanometerausschlägen proportional angenommen, was nach den Untersuchungen der Hrn. Ångström[1]), Rubens[2]) und Merritt[3]) gerechtfertigt ist.

In der beschriebenen Weise habe ich eine grosse Zahl von Versuchsreihen ausgeführt, um das Spectrum des Kohlenbogens festzustellen. Die Uebereinstimmung der einzelnen Serien untereinander ist eine so gute, dass es nur der Form nach, nicht aber in Bezug auf die gewonnenen Resultate als Willkür betrachtet werden kann, wenn ich aus dem vorhandenen Material eine Versuchsreihe herausgreife und in allen Einzelheiten wiedergebe. Die Ausführlichkeit, mit welcher in der folgenden Tabelle die Beobachtungsdaten dieser Serie angegeben werden, findet zum Theil ihre Rechtfertigung in dem Umstande, dass ich dadurch in die Lage gesetzt bin, die nachfolgenden Beschreibungen der Energiemessungen im Spectrum der untersuchten Metalle, welche in ähnlicher Weise vorgenommen wurden, kürzer zu behandeln, indem ich hierauf verweise.

Die erste Spalte enthält die an der Kreistheilung des Spectrometers abgelesenen Winkelablenkungen des Bolometerarms, die zweite die entsprechenden, mit Hülfe der Dispersionscurve, Fig. 2, Taf. III, bestimmten Wellenlängen. In der dritten Columne sind die Mittel der nach dem oben angegebenen Schema beobachteten Ausschläge in Millimetern enthalten, welche als relative Werthe der Energie zu betrachten sind.

---

1) Ångstrom, Wied. Ann. **26.** p. 262. 1885.

2) Rubens, Wied. Ann. **37.** p. 256. 1889.

3) Merritt, Am. Journal (3) **37.** p. 167. 1889; Merritt, Am. Journal (3) **41.** p. 422. 1891.

Digitized by Google

Tabelle III.

Kohlenbogen.

Temperaturempfindlichkeitsbestimmung.

Ausschläge in mm:

137 138 138 130 136 Mittel 136.

Energiebeobachtungen.

q	λ	I	q	λ	I
54° 7½′		0	49° 56½′	0,4770 μ	3
53° 57′		0	49′	0,4838 „	3
50½′	0,365(?) μ	11	41′	0,4920 „	2
44½′		0	21′	0,5140 „	9
4½′	0,3770 „	13	19½′	0,5155 „	8
52° 39½′	0,3820 „	80	15	0,5213 „	4
29½′	0,3850 „	185	48° 51½′	0,5540 „	6
27½′	0,3858 „	284	34½′	0,5835 „	9
26′	0,3861 „	306	31½′	0,5892 „	14
24½′	0,3868 „	279	28½′	0,5945 „	11
23′	0,3871 „	310	26′	0,600 „	11
22′	0,3874 „	282	21′	0,611 „	12
20½′	0,3880 „	328	17½′	0,619 „	13
19½′	0,3883 „	357	14′	0,627 „	15
18′	0,3889 „	83	11′	0,635 „	18
16½′	0,3894 „	29	8½′	0,642 „	19
10½′	0,3918 „	24	5½′	0,649 „	21
51° 48½′	0,4015 „	10	2½′	0,657 „	20
30½′	0,4110 „	29	47° 59½′	0,666 „	20
27′	0,4128 „	48	57′	0,673 „	21
24½′	0,4140 „	76	55′	0,679 „	17
23′	0,4150 „	72	53′	0,685 „	22
22′	0,4157 „	64	50½′	0,693 „	26
21′	0,4163 „	68	48′	0,701 „	26
19½′	0,4170 „	68	45′	0,711 „	36
18½′	0,4177 „	54	43′	0,718 „	35
17′	0,4183 „	62	41′	0,726 „	40
15½′	0,4194 „	35	39½′	0,731 „	43
14′	0,4203 „	42	38′	0,737 „	39
11½′	0,4210 „	8	36½′	0,743 „	39
½′	0,4250 „	4	35′	0,749 „	41
50° 31′	0,4488 „	7	33½′	0,755 „	32
28′	0,4508 „	12	32′	0,761 „	37
25′	0,4532 „	6	30½′	0,768 „	35
			29′	0,775 „	30

Digitized by Google

φ	λ	I	φ	λ	I
47° 27½′	0,781 μ	30	46° 26½′	1,258 μ	13
26′	0,788 „	50	25′	1,276 „	12
24½′	0,794 „	57	23½′	1,295 „	8
23′	0,801 „	62	22′	1,312 „	5
21½′	0,808 „	74	20½′	1,330 „	5
20′	0,815 „	68	19′	1,352 „	8
18½′	0,823 „	66	17½′	1,372 „	13
17′	0,830 „	65	16′	1,392 „	21
15½′	0,838 „	54	14½′	1,413 „	24
14′	0,846 „	51	13′	1,435 „	24
12½′	0,854 „	44	11½′	1,453 „	24
10½′	0,865 „	33	9½′	1,482 „	21
9′	0,875 „	30	8′	1,502 „	14
7½′	0,886 „	26	6½′	1,523 „	11
6′	0,896 „	23	5′	1,543 „	10
4½′	0,906 „	60	3½′	1,563 „	8
3′	0,917 „	98	2′	1,583 „	9
1½′	0,928 „	95	½′	1,603 „	6
0′	0,940 „	97	45° 59′	1,626 „	4
46° 58½′	0,951 „	86	57½′	1,645 „	3
57′	0,962 „	67	56′	1,665 „	2
55½′	0,974 „	57	54½′	1,685 „	2
54′	0,987 „	48	53′	1,705 „	2
52½′	0,999 „	36	51½′	1,725 „	0
51′	1,012 „	29	50′	1,747 „	0
49½′	1,024 „	24	48½′	1,769 „	1
48′	1,038 „	18	47′	1,789 „	1
46½′	1,050 „	16	45½′	1,810 „	0
44½′	1,068 „	16	44′	1,830 „	0
43′	1,082 „	75	42½′	1,850 „	0
41½′	1,096 „	103	41′	1,870 „	0
40′	1,109 „	80	39′	1,897 „	0
38½′	1,128 „	59	37½′	1,918 „	0
37′	1,144 „	47	36′	1,938 „	0
35½′	1,158 „	35	34½′	1,958 „	0
34′	1,176 „	29	33′	1,978 „	0
32½′	1,192 „	26	31½′	2,000 „	0
31′	1,208 „	23	30′	2,020 „	0
29½′	1,225 „	17	28½′	2,042 „	0
28′	1,243 „	18	27′	2,062 „	0

Digitized by Google

Temperaturempfindlichkeitsbestimmung.
Ausschläge: 128 135 128 132 132 134, Mittel: 132.

$$\alpha = \frac{136 + 132}{2} = 134,$$

woraus

$$k = \frac{1}{134\,000}\,{}^{0}C.$$

Die Zahlen dieser Tabelle sind in der Curve, Fig. 3, Taf. III, graphisch dargestellt. Die an der Kreistheilung abgelesenen Ablenkungen sind als Abscissen und die entsprechenden Ausschläge (in Millimetern) als Ordinaten gewählt.

Um dem Beschauer die Uebersicht zu erleichtern, sind einige der Fraunhofer'schen Linien in der Figur verzeichnet; auch sind die Grenzen des sichtbaren Spectrums, wie diese gewöhnlich angenommen werden, darin durch punktirte Linien angegeben. Die Annahme dieser Grenzen ist natürlich mit einer gewissen Willkür behaftet, da aus den Untersuchungen von Helmholtz[1]), Esselbach[2]), Becquerel[3]) und Langley[4]) hervorgeht, dass man unter besonders günstigen Bedingungen Strahlen, deren Wellenlänge weit ausserhalb der angegebenen Grenzen liegt, mit dem Auge wahrnehmen kann. Auch die vorliegende Arbeit liefert hierfür einige charakteristische Belege.

Fig. 4, Taf. III stellt dieselbe Curve, nur mit dem Unterschied, dass statt der Winkelablenkungen die betrachteten Wellenlängen als Abscissen gewählt sind, dar.

Ein flüchtiger Blick auf die erwähnten Curven lehrt uns die merkwürdige Thatsache, dass *im Spectrum des electrischen Kohlenbogens das Maximum der Energie weiter hinaus nach dem Violetten hin liegt, als die beiden Fraunhofer'schen Linien* H_1 *und* H_2.

Die höchste Erhebung zeigt die Energiecurve von $\lambda = 0{,}385\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}388\,\mu$; ein zweites Maximum findet sich von $\lambda = 0{,}411\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}420\,\mu$.

Beobachtet man diese äusserst intensiven Banden mit Hülfe des Auges, so gewahrt man, dass das erste aus fünf, das zweite aus sechs einzelnen Streifen besteht, welche gegen

1) Helmholtz, Pogg. Ann. **94.** p. 12. 1855.

2) Esselbach, Monatsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Berlin. p. 757. 1855; Esselbach, Pogg. Ann. **98.** p. 514. 1856.

3) H. Becquerel, Compt. Rend. **97.** p. 73. 1883.

4) Langley, Phil. Mag. (5) **21.** p. 396. 1886.

Digitized by Google

das rothe Ende des Spectrums hin schroff abgegrenzt sind, dagegen nach dem Violetten hin allmählich an Helligkeit abnehmen.

Vermindert man die Breite und Spalte mehr und mehr, so zeigt sich, wie von Hrn. Kayser und Runge[1]) beobachtet wurde, dass das gesammte Spectrum des Kohlenbogens aus vielen Tausenden von feinen Linien besteht, welche an den Stellen, an welchen die hellen Banden wahrgenommen wurden, ausserordentlich nahe aneinander liegen und in den übrigen Theilen des Spectrums in grösseren Abständen aufeinander folgen.

Das Bolometer ist in der angewandten Form nicht im Stande, jede einzelne dieser Linien anzugeben, welche oft nur um wenige Secunden voneinander entfernt sind.

Man erhält mit Hülfe dieses Apparates nur die Summe aller Energiemengen, welche auf seine etwa 1,5 Minuten betragende Breite fallen. Ich habe es deshalb vorgezogen, die Aufnahme der Energiespectra des Kohlenbogens bei einer Spectralbreite vorzunehmen, welche derjenigen des Bolometerfadens ungefähr gleich kommt. Man beobachtet alsdann das obenerwähnte charakteristische Bandenspectrum, welches durch Superposition jener grossen Zahl von Linien, die sich dann theilweise überdecken, zu Stande kommt.

Kurz vor dem Schluss der ganzen Untersuchung habe ich erst optisch und dann mit dem Bolometer noch ein schwaches Band im äussersten Violett gefunden, welches noch weit jenseits der Gruppe von $\lambda = 0{,}385\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}388\,\mu$ liegt. Durch Extrapolation meiner Dispersionscurve ergab sich für die diesem Bande zugehörende Wellenlänge $\lambda = 0{,}365\,\mu$, ein Werth, welcher natürlich nicht den Anspruch erhebt, genau zu sein. Wahrscheinlich ist dieses Band dasselbe, welches Kayser und Runge[2]) von $\lambda = 0{,}3584\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}3590\,\mu$ gefunden haben.

Bei Gelegenheit ihrer spectrophotometrischen Studien über das electrische Licht haben Nichols und Franklin[3]) ein blaues Band im Spectrum der electrischen Bogenlampe gefunden, welches sich ohne Schwierigkeit mit den Banden von $\lambda = 0{,}4110\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}4210\,\mu$ identificiren lässt, denn diese

1) Kayser und Runge, Wied. Ann. **38.** p. 81. 1889.
2) Kayser und Runge, Wied. Ann. **38.** p. 90. 1889.
3) Nichols und Franklin, Am. Journal (3) **38.** p. 106. 1889.

Banden, obwohl die in Beziehung, auf Energie schwächeren, sind für das Auge viel heller als diejenigen von $\lambda = 0{,}3850\,\mu$, bis $\lambda = 0{,}3883\,\mu$. Auch liegen die von Nichols und Franklin angegebenen Grenzen für die Wellenlänge dieses Bandes denjenigen der Banden von $\lambda = 0{,}4110\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}4210\,\mu$ näher.

In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit erwähnen die Hrn. P. Drude und W. Nernst[1]) zwei Banden im Spectrum des Kohlenlichtes, welche auf Lösungen des Fluorescins besonders kräftige fluorescirende Wirkung ausüben. Sie bestimmten die Wellenlänge dieser Banden mit Hülfe eines Diffractionsgitters und erhielten für die stärker brechbare, lichtschwächere von beiden die Wellenlänge $\lambda = 0{,}386\,\mu$, welches mit der von mir beobachteten von $\lambda = 0{,}385\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}388\,\mu$ so gut übereinstimmt, dass an der Identität dieser Banden mit den von mir beobachteten nicht zu zweifeln ist.

Im Vergleich mit den grossen Energiemengen, welche im Violett auftreten, ist die Energie in den übrigen Theilen des sichtbaren Kohlenbogenspectrums eine sehr unbedeutende. Die kleinen Mengen von Natriumsalz, welche als Verunreinigung in den Kohlen vorkommt, sind stets durch das Auftreten einiger charakteristischer Natriumlinien (besonders *D*) gekennzeichnet und daher bolometrisch messbar. Im sichtbaren Gebiete finden sich ferner einige unscharfe Banden, welche sich ihrer geringen Energie wegen nur schwach von dem ziemlich hellen Hintergrunde abheben und in der Figur kaum hervortreten. Stark ausgeprägte Maxima und Minima zeigen sich erst wieder im Ultrarothen, wo das Bolometer fünf äusserst kräftige Banden anzeigt, welche dem Charakter nach den im äussersten Violett beobachteten ähnlich sind, sich aber andererseits wesentlich von jenen dadurch unterscheiden, dass ihre scharfen Kanten dem sichtbaren Gebiete zugekehrt sind, während sie in Richtung der wachsenden Wellenlängen verwaschene Ränder zeigen. Auch von diesen Banden ist jedes einzelne von schmalen kalten Streifen durchzogen. Aller Wahrscheinlichkeit nach bestehen diese heissen Banden aus einem warmen Hintergrunde, welchem eine Reihe von mehr oder weniger scharfen Linien superponirt sind. Die Stärke der angewandten Dispersion war jedoch nicht ausreichend, um mit Hülfe des

1) Drude und Nernst, Wied. Ann. **45**. p. 460. 1892.

Digitized by Google

Bolometers eine vollkommene Trennung dieser Linien vornehmen zu können. Das Vorhandensein derselben documentirt sich jedoch durch die Unregelmässigkeiten, welche die Curve in der Umgebung eines jeden der fünf Maxima zeigt.

Die den fünf infrarothen Banden zukommenden Wellenlängen sind:

Tabelle IV.

A.	von	$\lambda = 0{,}700\,\mu$	bis	$\lambda = 0{,}770\,\mu$
B.	„	$\lambda = 0{,}785$ „	„	$\lambda = 0{,}860$ „
C.	„	$\lambda = 0{,}900$ „	„	$\lambda = 1{,}000$ „
D.	„	$\lambda = 1{,}075$ „	„	$\lambda = 1{,}160$ „
E.	„	$\lambda = 1{,}370$ „	„	$\lambda = 1{,}500$ „

IV. Zur graphischen Darstellung der Energiespectra.

Bekanntlich ist es im allgemeinen nicht statthaft, bei der Uebertragung eines continuirlichen Energiespectrums von willkürlicher, aber bekannter Dispersion auf das normale Gitterspectrum die Ordinaten, welche die im Dispersionsspectrum beobachtete Energie bedeuten, in unveränderter Länge beizubehalten, sondern es muss an jeder Stelle der Curve die Grösse der neuen Ordinaten so bemessen werden, dass das Flächenstück (vgl. Fig. 7), welches in beiden Zeichnungen von den Ordinaten der Wellenlängen λ und λ', sowie dem Stück der Abscissenaxe $(\lambda - \lambda')$ und dem darüberliegenden Curvenbogen begrenzt wird, gleich ist.

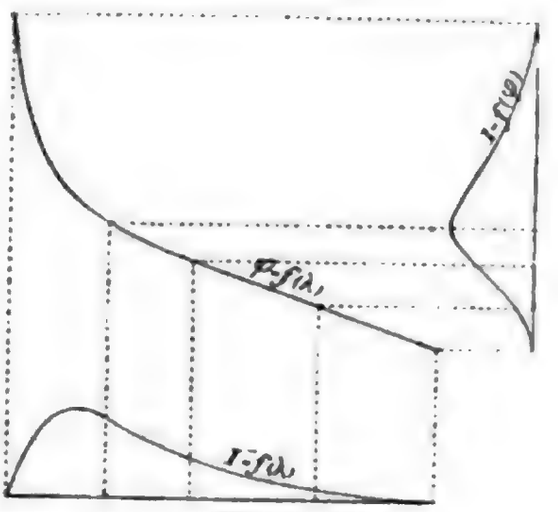


Fig. 7.

Zur Lösung dieses Problems hat Hr. Langley ein einfaches Verfahren angegeben[1]) und dasselbe durch eine Zeichnung veranschaulicht.

Anders verhält es sich indessen, wenn das Spectrum discontinuirlich ist, d. h. aus einzelnen Linien besteht und der Spalt eine solche Breite besitzt, dass sämmtliche Linien gleich

1) Langley, A Report of the Mount Whitney Expedition p. 231. 1884. Phil. Mag. (5) **17.** p. 211. 1884.

Digitized by Google

breit erscheinen. Alsdann ist man, wenn die Linien nicht übereinander fallen, von der Stärke der angewandten Dispersion vollkommen unabhängig und kann die Reduction auf das Normalspectrum ohne Veränderung der Ordinaten vornehmen.

Mit Hülfe eines Ocularmikrometers habe ich mich davon überzegt, dass die Breite der sämmtlichen Spectrallinien innerhalb des sichtbaren Spectrums bei den von mir gewählten Versuchsbedingungen die gleiche war. Dennoch ist es ohne Zweifel nicht gerechtfertigt, die in Fig. 4, Taf. III entworfene Curve als Bild der Energievertheilung innerhalb des von dem Kohlenbogen erzeugten Normalspectrums zu bezeichnen, da, wie wir gezeigt haben, die Linien, aus welchen die Banden bestehen, sich theilweise überdecken. Anderseits aber ist das Spectrum kein continuirliches, so dass es nicht gestattet ist, die von Langley gegebene Reduction anzuwenden. Ich habe mich daher darauf beschränken müssen, sowohl für die Strahlung des Kohlenbogens als auch für die später zu beschreibenden Emissionsspectren der Metalle, für welche das Gleiche gilt, die Energievertheilung im Dispersionsspectrum anzugeben und statt der Winkel die betrachteten Wellenlängen als Abscissen aufzutragen.

Ich will noch hinzufügen, dass die Annahme, das Spectrum des Kohlenbogens sei ein continuirliches im Sinne der von Langley beobachteten Wärmespectra erhitzter fester Körper uns unter Benutzung der erwähnten Reduction für die Energie der violetten Banden bei $\lambda = 0{,}388\,\mu$ und $\lambda = 0{,}415\,\mu$ zu Werthen führt, welche im Verhältniss zur Energie der ultrarothen Maxima noch weit grösser sind, als sie aus der Zeichnung Fig. 4, Taf. III hervorgehen.

V. Energiespectra der Alkalien.

Die Aufgabe, welche ich beim Verbrennen der verschiedenen Alkalien im electrischen Flammenbogen zu lösen hatte, bestand darin ein Mittel zu finden, wodurch die Metalle oder ihre Salze möglichst stetig und gleichmässig eingeführt werden. Unter anderen erscheinen mir die folgenden Methoden möglich:

Digitized by Google

1. Die untere (positive) Kohle mit einem Tiegel zu umgeben, in welchem sich das zu untersuchende Salz befindet. 2. Mit Hülfe einer geeigneten Vorrichtung Salzlösung in Form eines Sprühregens in den Flammenbogen fortwährend einzuführen. 3. Die Kohlen selbst mit einer Bohrung zu versehen, in welcher das zu verbrennende Salz eingebettet ist wie der Docht in einer Kerze. 4. Bei Herstellung der Kohlen eine hinreichende Menge Salz dem Kohlenpulver beizumischen und aus dem so vorbereiteten Material die Kohlen zu verfertigen. Die ersten drei von diesen Methoden sind geprüft worden, die dritte mit dem besten Erfolg, so dass ich bei den definitiven Versuchen stets dieses Verfahren zur Anwendung brachte.

Die positive (untere) 8 mm im Durchmesser betragende Kohle wurde auf der Drehbank mit einer axialen Bohrung von 3 mm Durchmesser versehen und das trockene, fein pulverisirte Salz mit Hülfe eines Hammers darin zu einem festen Kern eingestampft. Auch die negative Kohle wurde in dieser Weise präparirt, doch betrug bei dieser der Durchmesser des Bohrlochs nur 1,5 mm.

Fig. 8.

Setzt man die Bogenlampe in Thätigkeit, so bewirkt das Glühen der Kohlenspitzen, dass an den Enden das eingebettete Salz zu sieden beginnt und einen gleichmässigen Dampfstrom in den Flammenbogen sendet.

Das Aussehen des Lichtbogens wird durch das Einführen der Salze völlig verändert. Er verliert die blauviolette Färbung und nimmt die characteristische Farbe des betreffenden Metalldampfes an. Auch seine Form verwandelt sich aus der die beiden Kohlen mit einem gleichmässigen Licht umgebenden Kugel in ein langgestrecktes Ovaloid, dessen Scheitelpunkte in fortwährender Wanderung begriffen sind. Meist rotiren sie langsam auf den durch die Spitzen der Dochtkohlen gebildeten Ringen (vgl. Fig. 8). Da es mir nicht gelungen ist, diese Wanderung des Lichtbogens zu beseitigen, liess ich bei sämmtlichen Versuchen durch einen Gehülfen die Stellung der Projectionslinse, welche das reelle Bild des Lichtbogens auf dem Spalt des Spectrometers entwarf, fortwährend in der Weise reguliren, dass das Bild des Lichtbogens den Spalt gleichmässig bedeckte. Ausserdem wurde nach jeder Beobachtung

Digitized by Google

die Länge des Lichtbogens controllirt und nöthigenfalls verändert.

Auch der Verbrauch an Stromenergie in der Lampe ist bei der gleichen Länge des Lichtbogens ein wesentlich verschiedener, je nachdem man gewöhnliche Kohlen oder solche verwendet, welche in der beschriebenen Weise präparirt sind. Es zeigte sich, dass man bei Benutzung ersterer 6 S. E., bei Anwendung der mit metallischem Docht versehenen Kohlen dagegen 10 S. E. äusseren Widerstand in den Stromkreis einschalten musste, um bei der gleichen Länge des Lichtbogens eine Stromstärke von 7,7 Amp. zu erhalten. Ob diese Erscheinung durch einen verminderten Widerstand des von metallischen Dämpfen gebildeten Lichtbogens herrührt, oder durch eine geringere electromotorische Gegenkraft hervorgerufen wird, lässt sich natürlich nicht ohne Weiteres entscheiden. Da diese Erscheinungen jedoch mit dem zu untersuchenden Gegenstand nicht zusammenhängen, habe ich dieselben nicht weiter verfolgt.

Da ich bei Anwendung verschiedener Salze desselben Metalls die gleichen Resultate erhielt, so bei der Verbrennung von metallischem Natrium, kohlensaurem Natron und Kochsalz, habe ich mich bei der Untersuchung der übrigen Alkalien auf die ausschliessliche Benutzung der Chloride beschränkt.

Die Salze wurden sämmtlich in möglichst reinem Zustand aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Nur bei der Untersuchung von Chlornatrium bediente ich mich des gewöhnlichen käuflichen Materials. Von jedem Salz wurden mehrere Versuchsreihen angestellt, so

von NaCl 6,
„ KCl 4,
„ LiCl 3,
„ CsCl 3,
„ RbCl 2.

Auch hier war die Uebereinstimmung der bei der Verbrennung desselben Stoffs beobachteten Energiespectra eine so gute, dass ich kein Bedenken trage, aus dem vorhandenen Material zur Veröffentlichung je eine Versuchsreihe auszuwählen.

Digitized by Google

Tabelle V.

Natrium.

$k = 1 / 135{,}000°$ C.

φ	λ	I	φ	λ	I
52° 37½′	0,3836 μ	0	48° 19′	0,616 μ	91
28½′	0,3852 „	1	16′	0,622 „	11
23′	0,3870 „	0	10½′	0,637 „	13
20½′	0,3880 „	0	7½′	0,644 „	22
13′	0,3908 „	0	6′	0,648 „	13
7′	0,3932 „	31	3½′	0,654 „	8
3½′	0,3950 „	2	½′	0,663 „	6
51° 59½′	0,3967 „	31	47° 57½′	0,671 „	26
55½′	0,3983 „	0	56′	0,676 „	10
11½′	0,4218 „	1	54½′	0,680 „	10
8½′	0,4236 „	42	53′	0,685 „	4
5½′	0,4255 „	4	51½′	0,690 „	7
50° 10½′	0,4650 „	0	50′	0,695 „	5
7′	0,4677 „	11	48½′	0,699 „	7
4′	0,4703 „	1	47′	0,704 „	6
49° 37′	0,4963 „	6	45½′	0,710 „	14
34′	0,4996 „	62	44′	0,714 „	13
31′	0,5028 „	4	42½′	0,720 „	12
22′	0,5130 „	7	41′	0,726 „	9
19′	0,5164 „	12	39½′	0,731 „	9
16′	0,5200 „	3	38′	0,737 „	10
13′	0,5240 „	4	36½′	0,743 „	5
10½′	0,5271 „	16	35′	0,749 „	6
7½′	0,5310 „	1	33½′	0,755 „	9
48° 50½′	0,5560 „	10	32′	0,761 „	12
48′	0,5600 „	19	30½′	0,768 „	24
46½′	0,5625 „	15	29′	0,775 „	12
43′	0,5685 „	186	27½′	0,781 „	6
39½′	0,5742 „	21	25½′	0,789 „	8
38′	0,5772 „	20	24′	0,796 „	8
36½′	0,5800 „	27	22½′	0,803 „	22
31½′	0,5892 „	877	21′	0,811 „	166
28½′	0,5950 „	96	20¼′	0,814 „	603
24½′	0,6040 „	28	19½′	0,818 „	659
21½′	0,610 „	29	18′	0,825 „	170
			16½′	0,833 „	27

Digitized by Google

φ	λ	I	φ	λ	I
47° 15′	0,841 μ	22	46° 21½′	1,317 μ	5
13½′	0,849 „	18	20′	1,337 „	4
12′	0,857 „	18	18½′	1,358 „	3
10½′	0,865 „	11	17′	1,380 „	5
9′	0,874 „	8	15½′	1,399 „	4
7½′	0,884 „	6	14′	1,421 „	3
6′	0,895 „	6	12½′	1,442 „	3
4½′	0,905 „	6	11′	1,461 „	4
3′	0,916 „	4	9½′	1,482 „	3
1½′	0,926 „	7	8′	1,503 „	2
0′	0,938 „	7	6½′	1,523 „	3
			5′	1,543 „	2
46° 58½′	0,949 „	5	3½′	1,563 „	0
57′	0,962 „	6	2′	1,583 „	6
55′	0,977 „	5	½′	1,603 „	2
53½′	0,988 „	8			
52′	1,003 „	8			
50½′	1,014 „	4	45° 59′	1,624 „	3
49′	1,028 „	6	57½′	1,645 „	2
47½′	1,041 „	5	56′	1,667 „	0
46′	1,055 „	7	54′	1,694 „	4
44½′	1,067 „	12	52½′	1,713 „	6
43′	1,082 „	12	51′	1,733 „	5
41½′	1,096 „	11	49½′	1,755 „	17
40′	1,111 „	45	48′	1,776 „	12
38½′	1,127 „	415	46½′	1,795 „	17
37′	1,143 „	112	45′	1,816 „	11
35½′	1,158 „	24	43½′	1,836 „	33
34′	1,176 „	11	42′	1,857 „	25
32½′	1,191 „	7	40½′	1,878 „	11
31′	1,208 „	8	39′	1,898 „	5
29½′	1,223 „	10	37½′	1,918 „	4
28′	1,242 „	30	36′	1,938 „	2
26½′	1,257 „	16	34½′	1,958 „	0
25′	1,276 „	8	33′	1,978 „	0
23′	1,300 „	6	31½′	2,000 „	0

Digitized by Google

Tabelle VI.

Kalium.

$k = 1/127\,000°$ C.

φ	λ	I	φ	λ	I
52° 35½′	0,3830 μ	0	47° 54½′	0,680 μ	8
29½′	0,3850 „	2	51′	0,691 „	74
23½′	0,3870 „	0	49′	0,698 „	13
21′	0,3877 „	0	44½′	0.713 „	7
14′	0,3903 „	0	39′	0,733 „	12
			36′	0,745 „	27
51° 46′	0,4030 „	0	31′	0,767 „	1443
43′	0,4045 „	30	30′	0,770 „	622
40′	0,4060 „	0	28½′	0,777 „	82
12′	0,4214 „	2	27′	0,783 „	31
9′	0,4233 „	16	25½′	0,790 „	31
6′	0,4251 „	0	24′	0,796 „	27
50° 17½′	0,4590 „	2	22½′	0,803 „	36
49° 46′	0,4870 „	2	21′	0,811 „	34
41½′	0,4915 „	0	19½′	0,818 „	22
39½′	0,4942 „	3	18′	0,825 „	16
32′	0,5023 „	0	16½′	0,832 „	16
25′	0,5095 „	4	15	0,841 „	17
23½′	0,5113 „	5	13½′	0,850 „	14
20½′	0,5148 „	0	12′	0,857 „	12
8′	0,5307 „	0	10½′	0,866 „	12
5½′	0,5340 „	9	9′	0,876 „	13
4′	0,5362 „	6	7½′	0,886 „	12
2′	0,5388 „	0	6′	0,896 „	9
			4½′	0,906 „	8
48° 40′	0,5737 „	1	3′	0,917 „	10
36½′	0,5800 „	14	1′	0,931 „	7
34′	0,5848 „	7			
31½′	0,5892 „	55	46₀ 59½′	0,943 „	20
28½′	0,5950 „	3	58′	0,954 „	20
21½′	0,6093 „	2	56½′	0,966 „	9
19′	0,616 „	6	55′	0,977 „	8
10′	0,638 „	8	53½′	0,990 „	7
8′	0,643 „	11	52′	1,002 „	9
5½′	0,649 „	8	50½′	1,015 „	8

Digitized by Google

φ	λ	I	φ	λ	I
46° 49′	1,029 μ	14	46° 5′	1,543 μ	5
47½′	1,042 „	16	3½′	1,563 „	6
46′	1,055 „	21	2′	1,583 „	3
44½′	1,068 „	17	½′	1,603 „	2
43′	1,082 „	102			
42¼′	1,090 „	57	45° 59′	1,625 „	4
41½′	1,096 „	25	57′	1,652 „	2
40′	1,110 „	13	55½′	1.672 „	2
38½′	1,127 „	35	54′	1.693 „	4
37′	1,144 „	207	52½′	1,713 „	3
35½′	1,158 „	389	51′	1,733 „	3
34′	1,175 „	34	49½′	1,755 „	2
32½′	1,193 „	14	48′	1,776 „	5
31′	1,209 „	126	46½′	1,795 „	0
29½′	1,225 „	190	45′	1.816 „	0
28′	1,243 „	43	43½′	1,836 „	2
26′	1,264 „	10	42′	1,857 „	5
24½′	1,283 „	11	40½′	1,876 „	3
23′	1,301 „	10	39′	1,898 „	2
21½′	1,317 „	8	37½′	1,918 „	4
20′	1,336 „	10	36′	1,938 „	0
18½′	1,359 „	10	34½′	1,958 „	0
17′	1,379 „	5	33′	1,978 „	0
15½′	1,400 „	5	31½′	2,000 „	0
14′	1,420 „	8	30′	2,021 „	0
12½′	1,440 „	19	28½′	2,042 „	0
11′	1,461 „	60	27′	2,062 „	0
9½′	1,482 „	56	25′	2,087 „	0
8′	1,503 „	49	23½′	2,108 „	0
6½′	1,523 „	12	22′	2,128 „	0

Digitized by Google

Tabelle VII.

Lithium.

$k = 1/134\,000°$ C.

φ	λ	I	φ	λ	I
52° 33½′	0,3838 μ	2	47° 58′	0,670 μ	1191
26′	0,3860 „	2	56′	0,676 „	57
22′	0,3875 „	2	54½′	0,680 „	29
16′	0,3900 „	0	53′	0,684 „	24
11½′	0,3913 „	8	51½′	0,689 „	18
4′	0,3947 „	0	50′	0,694 „	15
			48½′	0,699 „	11
51° 29½′	0,4116 „	1	47′	0,704 „	10
25½′	0,4140 „	58	45½′	0,709 „	10
22½′	0,4155 „	5	44′	0,715 „	11
11′	0,4220 „	0	42½′	0,720 „	8
8½′	0,4238 „	11	41′	0.725 „	7
4½′	0,4260 „	0	39½′	0,732 „	6
½′	0,4288 „	10	38′	0,737 „	5
			36½′	0,743 „	10
50° 57½′	0,4305 „	2	35′	0,749 „	6
18′	0,4590 „	8	33½′	0,754 „	6
14½′	0,4615 „	331	32′	0,760 „	11
10½′	0,4650 „	7	30½′	0,768 „	12
			29′	0.775 „	8
49° 37½′	0,4958 „	2	27½′	0,781 „	9
34½′	0,4990 „	34	26′	0,787 „	17
31½′	0,5023 „	2	24½′	0,794 „	18
			22½′	0,803 „	151
48° 59½′	0,5420 „	8	21¾′	0,807 „	292
34½′	0,5840 „	8	21′	0,811 „	238
31½′	0,5892 „	51	19½′	0,819 „	22
28½′	0,5950 „	8	18′	0,825 „	15
26½′	0,5993 „	5	16½′	0,833 „	12
25′	0,6025 „	20	15′	0,841 „	11
21½′	0,6102 „	570	13½′	0,849 „	15
18′	0,6180 „	17	12′	0,857 „	12
12½′	0,6308 „	7	10½′	0,865 „	10
5½′	0,6490 „	18	9′	0,876 „	9
½′	0,663 „	46			

Digitized by Google

φ	λ	I	φ	λ	I
47° 7½′	0.885 μ	8	46° 17′	1,378 μ	3
6′	0,895 „	5	15½′	1,397 „	2
4½′	0,904 „	7	14′	1,420 „	3
3′	0,916 „	9	12½′	1,440 „	3
1½′	0,926 „	11	11′	1,462 „	2
0′	0,937 „	11	9½′	1,482 „	4
			8′	1,502 „	3
46° 58½′	0,950 „	9	6½′	1,522 „	2
57′	0,962 „	9	5′	1,543 „	3
55½′	0,973 „	4	3½′	1,563 „	2
54′	0,987 „	8	2′	1,583 „	1
52′	1,002 „	5	½′	1.603 „	4
50½′	1,014 „	5			
49′	1,028 „	6	45° 59′	1,625 „	2
47½′	1,041 „	6	57½′	1,645 „	2
46′	1,054 „	5	56′	1,665 „	0
44½′	1,067 „	7	54½′	1,685 „	0
43′	1,082 „	14	53′	1,706 „	9
41½′	1,096 „	8	51′	1,732 „	10
40′	1,111 „	9	49½′	1,755 „	12
38½′	1,127 „	9	48′	1,776 „	16
37′	1,144 „	6	46½′	1,796 „	13
35½′	1,157 „	7	45′	1,816 „	14
34′	1,176 „	7	43½′	1,835 „	11
32½′	1,192 „	9	42′	1,857 „	10
31′	1,208 „	7	40½′	1,876 „	8
29½′	1,225 „	8	39′	1,898 „	12
28′	1,242 „	5	37½′	1,918 „	8
26½′	1,257 „	7	36′	1,937 „	3
25′	1,276 „	8	34½′	1,958 „	0
23½′	1,294 „	4	33′	1,978 „	0
21½′	1,317 „	4	31½′	2,000 „	0
20′	1,336 „	3	30′	2,020 „	0
18½′	1,357 „	2	28½′	2,042 „	0

Digitized by Google

Tabelle VIII.

Rubidium.

$k = 1 / 132\,000°$ C.

φ	λ	I	φ	λ	I
52° 30′	0,3832 μ	0	48° 11′	0,633 μ	12
24′	0,3868 „	0	6′	0,648 „	10
20½′	0,3880 „	0	1′	0,662 „	8
16½′	0,4190 „	0			
			47° 58½′	0,669 „	11
51° 14′	0,4200 „	6	55½′	0,677 „	8
12′	0,4215 „	4	49½′	0,696 „	5
9½′	0,4230 „	8	45′	0,711 „	8
6½′	0,4250 „	0	41′	0,726 „	21
50° 18′	0,4588 „	0	39½′	0,731 „	17
			38′	0,737 „	19
49° 19′	0,5163 „	3	35½′	0,747 „	15
15′	0,5215 „	5	33½′	0,755 „	31
12½′	0,5242 „	2	31½′	0,763 „	128
10½′	0,5270 „	6	30½′	0,768 „	188
6′	0,5332 „	2	29′	0,775 „	414
3½′	0,5367 „	4	27½′	0,781 „	262
½′	0,5406 „	2	25½′	0,791 „	443
48° 58½′	0,5435 „	4	24½′	0,794 „	279
56′	0,5473 „	2	23′	0,801 „	56
48½′	0,5592 „	9	21½′	0,808 „	38
45½′	0,5642 „	3	20′	0,815 „	32
43½′	0,5676 „	1	18½′	0,823 „	42
41½′	0,5710 „	7	17′	0,831 „	24
38½′	0,5762 „	2	15½′	0,839 „	25
35½′	0,5820 „	3	14′	0,846 „	50
31½′	0,5892 „	26	12½′	0,854 „	14
28½′	0,5942 „	5	11′	0,863 „	11
25′	0,6020 „	4	9½′	0,872 „	45
23′	0,607 „	8	8′	8,882 „	59
21′	0,611 „	6	6½′	0,892 „	17
19′	0,616 „	12	5′	0,902 „	10
17′	0,620 „	11	3½′	0,912 „	11
15½′	0,624 „	10	2′	0,923 „	9
14′	0,627 „	23	½′	0,934 „	9

Digitized by Google

φ	λ	I	φ	λ	I
46° 59′	0,946 m	10	46° 8½′	1,498 m	64
57½′	0,957 „	7	7′	1,517 „	71
55½′	0,972 „	7	5½′	1,535 „	16
54′	0,986 „	21	4′	1,556 „	6
52½′	0,998 „	160	2½′	1,576 „	5
51′	1,011 „	32	1′	1,597 „	5
49½′	1,023 „	9			
48′	1,038 „	7	45° 59½′	1,618 „	5
46½′	1,050 „	8	57½′	1,645 „	4
45′	1,064 „	11	56′	1,666 „	4
43½′	1,077 „	10	54½′	1,685 „	2
42′	1,092 „	13	53′	1,705 „	3
40½′	1,105 „	11	51½′	1,725 „	3
39′	1,124 „	7	50′	1,747 „	3
37½′	1,138 „	13	48½′	1,770 „	0
36′	1,154 „	26	47′	1,790 „	0
34½′	1,170 „	10	45½′	1,812 „	0
33′	1,187 „	5	44′	1,831 „	3
31½′	1,203 „	6	42½′	1,850 „	1
30′	1,218 „	13	41′	1,870 „	0
28′	1,242 „	10	39½′	1,890 „	0
26½′	1,258 „	9	38′	1,913 „	0
25′	1,277 „	35	36½′	1,932 „	0
23½′	1,293 „	100	35′	1,952 „	0
22′	1,312 „	197	33½′	1,972 „	0
20½′	1,330 „	151	32′	1,993 „	0
19′	1,352 „	83	30½′	2,014 „	0
17½′	1,372 „	16	29′	2,036 „	0
16′	1,393 „	15	27′	2,062 „	0
14½′	1,413 „	40	25½′	2,082 „	0
13′	1,434 „	82	24′	2,102 „	0
11½′	1,454 „	94	22½′	2,120 „	0
10′	1,476 „	102			

Digitized by Google

Tabelle IX.

Caesium.

$k = 1/132\,000°$ C.

φ	λ	I	φ	λ	I
52° 41½′	0,3812 μ	0	5′	0,650 μ	9
32′	0,3842 „	0	2½′	0,658 „	15
25′	0,3868 „	0	½′	0,663 „	19
22½′	0,3875 „	0			
51° 17′	0,4186 „	0	47° 58′	0,670 „	46
14½′	0,4200 „	4	56′	0,676 „	11
12½′	0,4212 „	2	54′	0,681 „	17
10½′	0,4225 „	7	52½′	0,687 „	26
7½′	0,4243 „	0	50′	0,694 „	63
			47½′	0,702 „	20
50° 23½′	0,4545 „	0	45′	0,711 „	11
21′	0,4565 „	15	42′	0,721 „	47
18½′	0,4584 „	2	39′	0,733 „	13
16½′	0,4600 „	6	34½′	0,751 „	12
13½′	0,4625 „	0	32½′	0,759 „	43
			31′	0,766 „	65
49° 41′	0,4920 „	4	29′	0,775 „	175
38½′	0,4950 „	4	27½′	0,781 „	95
0′	0,5412 „	4	26′	0,788 „	104
48° 52½′	0,5528 „	7	24½′	0,794 „	105
50′	0,5570 „	4	23′	0,801 „	77
46′	0,5635 „	7	21½′	0,808 „	45
43′	0,5686 „	2	20′	0,815 „	29
38′	0,5772 „	4	18½′	0,823 „	26
35′	0,5828 „	28	17′	0,831 „	54
33½′	0,5856 „	23	15½′	0,838 „	297
31½′	0,5892 „	54	14′	0,847 „	226
28½′	0,5950 „	9	12½′	0,854 „	59
25¾′	0,6010 „	14	11′	0,863 „	151
23′	0,607 „	9	9½′	0,872 „	140
20′	0,614 „	8	8′	0,882 „	345
17½′	0,619 „	23	6½′	0,892 „	113
15½′	0,624 „	8	5′	0,902 „	154
13½′	0,629 „	12	3½′	0,913 „	83
10½′	0,636 „	7	2′	0,923 „	16
7½′	0,644 „	10	½′	0,934 „	9

Digitized by Google

φ	λ	I	φ	λ	I
46° 59′	0,945 μ	10	8½′	1,495 μ	19
57½′	0,956 „	9	7′	1,516 „	20
55½′	0,973 „	7	5½′	1,535 „	5
54′	0,986 „	129	4′	1,555 „	6
52½′	0,998 „	181	2½′	1,575 „	7
51′	1,011 „	17	1′	1,596 „	4
49½′	1,023 „	5			
48′	1,038 „	6	45° 59½′	1,617 „	3
46½′	1,050 „	4	58′	1,638 „	4
45′	1,064 „	6	56½′	1,658 „	3
43½′	1,077 „	6	55′	1,679 „	3
42′	1,092 „	4	53½′	1,700 „	2
40½′	1,105 „	6	51½′	1,725 „	2
39′	1,124 „	8	50′	1,748 „	2
37½′	1,138 „	8	48½′	1,768 „	1
36′	1,154 „	8	47′	1,789 „	2
34½′	1,170 „	4	45½′	1,807 „	1
33′	1,187 „	4	44′	1,830 „	0
31½′	1,202 „	7	42½′	1,850 „	0
30′	1,219 „	6	41′	1,871 „	0
28½′	1,236 „	4	39½′	1,890 „	0
27′	1,253 „	12	38′	1,912 „	0
25½′	1,269 „	13	36½′	1,930 „	0
23½′	1,293 „	27	35′	1,952 „	0
22′	1,312 „	64	33½′	1,972 „	0
20½′	1,327 „	80	32′	1,992 „	0
19′	1,352 „	31	30½′	2,012 „	0
17½′	1,372 „	7	29′	2,036 „	0
16′	1,392 „	11	27½′	2,055 „	0
14½′	1,412 „	35	26′	2,075 „	0
13′	1,433 „	38	24½′	2,095 „	0
11½′	1,453 „	51	22½′	2,120 „	0
10′	1,475 „	25	21′	2,142 „	0

Digitized by Google

Die den Inhalt der vorstehenden Tabellen wiedergebenden graphischen Darstellungen finden sich in den Fig. 5—9, Taf. IV u. V. Als Abscissen sind wiederum Wellenlängen, als Ordinaten Galvanometerausschläge aufgetragen. Auch diese Curven können nicht den Anspruch erheben, die Energievertheilung im Normalspectrum darzustellen, da sich auch hier die Linien theilweise überdecken, ein Umstand, dessen Vorhandensein schon aus der Thatsache hervorgeht, dass in den Zeichnungen die gelbe Natriumlinie nicht doppelt erscheint.

VI. Discussion der Versuchsergebnisse.

Eine flüchtige Betrachtung der Curven der Taf. III bis V lässt uns erkennen, dass die Energiespectra der Alkalien mit denjenigen des Kohlenbogens geringe Aehnlichkeit besitzen. Während dieses, wie wir gezeigt haben, den Eindruck eines Bandenspectrums hervorbringt, sind jene sofort als Linienspectra kenntlich.

In ihrer Untersuchung geben die Herren Kayser und Runge an[1]), dass die Messung der Spectrallinien der im Bogenlicht verdampften Metalle oft erschwert wird durch eine Uebereinanderlagerung der Metalllinien auf dem Bandenspectrum der Kohle.

Im Gegensatz hierzu habe ich die Erfahrung gemacht, dass bei dem von mir zur Anwendung gebrachten Verfahren durch das Einbringen des Metallsalzes in die Kohlen *das Kohlenspectrum vollkommen zerstört wird und an dessen Stelle das reine Metallspectrum tritt.* Allerdings muss man etwa fünf Minuten vor Beginn der Versuchsreihe die Lampe in Thätigkeit setzen, da bei dem Anbrennen frischer Kohlen die Banden des Kohlenbogenspectrums zwischen den Spectrallinien des betreffenden Metalls zu sehen sind. Hat man jedoch die genannte kurze Zeit verstreichen lassen, so zeigt das Bolometer an der Stelle der wärmsten Banden im Spectrum des Kohlenbogens (bei $\lambda = 0{,}385\,\mu - \lambda = 0{,}388\,\mu$), wo es bei Benutzung reiner Kohlen grosse Ausschläge angibt, nur einen solchen von 2 oder 3 mm. Ich will nicht unerwähnt lassen, dass es zur Erreichung dieses Resultats erforderlich ist, die *beiden*

1) Kayser und Runge, Abh. d. K. Acad. d. Wiss. zu Berlin, 2. Abs. p. 3. 1889. Wied. Ann. **38**. p. 80. 1889.

Kohlen mit einem aus Metallsalz bestehenden Docht zu versehen, da, wenn man z. B. eine massive Kohle als Kathode benutzt, stets in der Nähe der negativen Kohlenspitze ein Rest des characteristischen violetten Bogenlichtes zurückbleibt.

Die Energie der metallischen Linien lässt sich durch Verbrennung grösserer Salzmengen, welche man nach dem gleichen Verfahren in den Flammenbogen einführt, indem man weitere Bohrungen anwendet, noch beträchtlich steigern. So beobachtete ich, dass bei Anwendung einer 5 mm starken Bohrung die Intensität der Linien nahezu den zehnfachen Betrag erreichte. Doch ist die Benutzung so grosser Salzmengen mit Nachtheilen anderer Art verbunden, welche mich dazu veranlassten auf die ursprüngliche Weite der Bohrlöcher von 3 resp. $1^1/_2$ zurückzugreifen.

Auf sämmtlichen Zeichnungen ist zu bemerken, dass die Linien nach dem ultrarothen Ende hin immer breiter werden.

Diese Erscheinung entspricht nicht einer physikalischen Thatsache, sondern wird theils durch die von uns gewählte Form der Darstellung hervorgebracht, theils durch die chromatische Aberation der Spectrometerlinsen veranlasst. Lässt man das Bolometer nämlich durch das ganze Spectrum hindurchwandern, so vereinigt es auf seiner Fläche im Ultrarothen eine weit grössere Zahl von Strahlen verschiedener Wellenlänge als im sichtbaren Spectralgebiet. Wollte man das Bild des Bolometerfadens in den Fig. 4—9, Taf. III—V an verschiedenen Stellen eintragen, so müsste man dieses bei $\lambda = 2\,\mu$ nahezu 40mal so breit zeichnen als bei $\lambda = 0{,}4\,\mu$. Das Gleiche gilt von dem Spaltbild selbst. Es werden daher Spectrallinien, welche in der Energiecurve des Dispersionsspectrums gleich breit erscheinen, bei $\lambda = 2\,\mu$ eine weit grössere scheinbare Breite besitzen, als bei $\lambda = 0{,}4\,\mu$, wenn man statt der Winkelstellungen des Bolometerarmes die Wellenlängen als Abscissen wählt.

Wie bereits erwähnt, tritt noch hinzu, dass die Achromasie der Spectrallinsen im Ultrarothen eine bedeutend unvollkommenere ist als im sichtbaren Gebiet, und infolge dessen die Linien um so weniger scharf sind, je weiter sie nach Seite der grösseren Wellen liegen. Von Abney[1]) ist auch die

1) Abney, Phil. Trans. Pt. II. p. 658. 1880.

Digitized by Google

Thatsache festgestellt, dass für die jenseits des Roth liegenden Strahlungen die Brennweite eines Linsensystems eine andere ist, als für Strahlen von grösserer Brechbarkeit.

Den Grund für die mangelhafte Achromasie der angewandten Linsensysteme liegt in dem verschiedenartigen Verlauf, welchen die Dispersionscurven von Flint- und Crownglas im Ultrarothen aufweisen. Hr. Rubens hat in seiner Untersuchung über Dispersion ultrarother Strahlen gezeigt[1]), dass die Dispersionscurven von Flintgläsern im Ultrarothen nahezu geradlinig verlaufen, aber doch noch stets in demselben Sinne gekrümmt bleiben, während in den Dispersionscurven der Crowngläser bei ungefähr $\lambda = 1{,}4\,\mu$ Inflexionspunkte eintreten, mithin der Sinn der Krümmung wechselt.

Wie sehr sich dieser Umstand bei der Aufnahme der Energiespectra geltend machte, will ich durch ein Beispiel belegen. Wurde das Beobachtungsfernrohr auf eine grüne Kaliumlinie scharf eingestellt, so zeigte das Bolometer zwischen den Grenzen $\lambda = 1.440\,\mu$ und $\lambda = 1{,}540\,\mu$ ein wenig ausgeprägtes breites Band, welches aber, als die Justirung mit Hülfe der Linie Kalium α vorgenommen wurde, in eine deutlich erkennbare, allerdings nicht völlig scharfe Linie bei $\lambda = 1{,}470$ überging.

Bei den definitiven Messungen habe ich stets die Einstellung des Beobachtungsfernrohrs in der Weise ausgeführt, dass die Linie Kalium α, welche von allen sichtbaren Linien am weitesten nach dem ultrarothen Ende des Spectrums hin gelegen ist, vollkommen scharf erschien. Ich glaube auf diese Weise wenigstens einen Theil der durch die mangelhafte Achromasie der Linsen bewirkten Fehler beseitigt zu haben[2]).

Bevor ich dazu übergehe, eine kurze Characteristik der einzelnen Metallspectra zu geben, will ich noch mit einigen Worten den Einfluss erwähnen, welche die innerhalb des Apparates stattfindenden Absorptionen auf die relative Intensität der Linien ausüben. In den wenigen brechbaren

1) Rubens, Wied. Ann. **45**. p. 255. 1892.

2) Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass sich diese Fehler nicht auf die Lage resp. Wellenlänge, sondern lediglich auf die relative Stärke der Linien beziehen.

Digitized by Google

Gebieten des sichtbaren Spectrums und in dem von mir untersuchten Theil des Ultrarothen ist die Wirkung der Absorption nur gering, wie aus der bereits mehrfach citirten Arbeit des Hrn. Rubens hervorgeht. Hiernach tritt bei den untersuchten Crowngläsern erst bei einer Wellenlänge $\lambda = 2{,}3\,\mu$ starke Absorption ein, während die Flintgläser eine noch weiter gehende Durchlässigkeit für infrarothe Strahlen aufweisen. Wahrscheinlich sind die durch die Spectrometerlinsen und das Prisma hervorgerufenen Absorptionen im violetten Ende des Spectrums bedeutend stärker, doch bin ich nicht in der Lage, hierüber genaue Angaben machen zu können. In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben Hr. Professor Nichols und ich gezeigt[1]), dass schon eine einzige Crownglaslinse beträchtliche Absorption in diesem Theil des Spectrums hervorbringen kann. Es ist daher zu vermuthen, dass die violetten Banden im Spectrum des Kohlenbogens noch weit intensiver sind, als sie nach den Angaben der Fig. 3 und 4, Taf. III erscheinen.

VII. Ueber die metallischen Linien.

Der sichtbare Theil des Natriumspectrums enthält eine Reihe von Linien, die noch optisch beobachtet werden können, deren Energie aber nicht ausreicht, um merklich auf das Bolometer zu reagiren. Im Gegensatz hierzu treten die beiden violetten Linien bei $\lambda = 0{,}3932\,\mu$ und $\lambda = 0{,}3967\,\mu$, welche der Wellenlänge nach ungefähr den Fraunhofer'schen Linien H_1 und H_2 des Sonnenspectrums entsprechen, deutlich in der Zeichnung hervor. Die grüne Linie bei $\lambda = 0{,}5685\mu$, die gelbe bei $\lambda = 0{,}5892\,\mu$ (D) und die rothe bei $\lambda = 0{,}616\,\mu$ sind die stärksten des sichtbaren Gebiets. Im Ultrarothen finden sich neben einer Reihe von schwächeren bei $\lambda = 0{,}770\,\mu$, $\lambda = 0{,}855\,\mu$, $\lambda = 0{,}930\,\mu$, $\lambda = 0{,}995\,\mu$, $\lambda = 1{,}075\,\mu$, $\lambda = 1{,}245\,\mu$, zwei Linien von ungewöhnlicher Energie, nämlich bei $\lambda = 0{,}818\,\mu$ und $\lambda = 1{,}132\,\mu$. Die erstere ist an Intensität ungefähr der D-Linie gleich und übertrifft dieselbe sogar in einigen Beobachtungsreihen. Ferner zeigt das Bolometer in dem Spectralgebiet zwischen $\lambda = 1{,}70\,\mu$ und $\lambda = 1{,}90\,\mu$ eine schwache Energiemenge, welche sich wohl bei geeigneter Einstellung des

1) Nichols and Snow, Phil. Mag. (5) **33.** p. 380. 1892.

Digitized by Google

Linsensystems als eine Linie oder eine Gruppe von Linien offenbaren würde; doch ist es mir nicht möglich gewesen, diese Energiemenge, welche auch im Lithiumspectrum auftritt, in dieser Weise zu analysiren.

Weit einfacher als das infrarothe Spectrum des Natriums ist dasjenige des Lithiums, welches neben der erwähnten Energiemenge bei $\lambda = 1{,}70\,\mu - \lambda = 1{,}90\,\mu$, nur eine einzige allerdings sehr scharf ausgeprägte Linie bei $\lambda = 0{,}811\,\mu$ besitzt. Ferner findet sich neben den 8 bolometrisch messbaren Linien des sichtbaren Gebiets auch die gelbe Linie des Natriums, welches in sämmtlichen Salzen in sehr geringer Menge als Verunreinigung vorkommt und dessen Vorhandensein sich stets durch Auftreten der D-Linie documentirt.

In dem Spectrum des Kaliums vereinigt sich der grösste Theil der Energie in der Linie Kalium α. Auf das Auge übt sie nur eine äusserst schwache Wirkung aus, während sie in Beziehung auf Strahlungsintensität bei weitem die stärkste Linie ist, welche ich im Spectrum der untersuchten fünf Alkalien gefunden habe; ein Beweis für die sehr geringe Empfindlichkeit des menschlichen Auges für Strahlen von dieser Wellenlänge.

Das sichtbare Gebiet unterscheidet sich von dem Spectrum des Natriums und Lithiums wesentlich durch den ziemlich stark leuchtenden Hintergrund, welchem die Linien superponirt sind. Ultrarothe Linien finden sich bei $\lambda = 0{,}840\,\mu$, $\lambda = 0{,}885\,\mu$, $\lambda = 0{,}950\,\mu$, $\lambda = 1{,}086\,\mu$, $\lambda = 1{,}155\,\mu$, $\lambda = 1{,}220\,\mu$, ferner die oben erwähnte unscharfe Linie bei $\lambda = 1{,}470\,\mu$. Die noch ausserdem in Fig. 6 Taf. IV hervortretenden Linien bei $\lambda = 0{,}589\,\mu$ und $\lambda = 0{,}815\,\mu$ gehören dem Natrium an.

Reicher an ultrarothen Linien, als die bisher betrachteten Spectra sind diejenigen von Rubidium und Caesium. Im sichtbaren Gebiet ist der Hintergrund, auf welchem die Linien erscheinen, noch weit leuchtender als bei Kalium, ein Umstand, der ohne Zweifel mit der weissen Farbe, welche der Lichtbogen annimmt, wenn man diese Metalle darin verbrennt, in Zusammenhang steht.

Die beiden blauen Linien bei $\lambda = 0{,}4565\,\mu$ und $\lambda = 0{,}4600\,\mu$, welchen das Caesium seinen Namen verdankt, sind in Fig. 9, Taf. V wohl zu erkennen, obgleich von geringer Intensität;

Digitized by Google

dagegen sind die rothen Linien bei $\lambda = 0{,}775\,\mu$ und $\lambda = 0{,}791\,\mu$, Fig. 8 Taf. III, nach welchen das Rubidium genannt ist in Beziehung auf Energie die stärksten im Spectrum dieses Metalls.

Da in dem Spectrum des Caesiums sich die Andeutungen einiger Linien finden, welche offenbar dem Rubidium angehören, so die Gruppe bei $\lambda = 0{,}4200\,\mu$ und $\lambda = 0{,}4230\,\mu$, halte ich es für zweifellos, dass dem benutzten Caesiumchlorid eine kleine Menge des entsprechenden Rubidiumsalzes beigemischt war. Es mögen daher auch die ultrarothen Linien des Caesiums etwas durch jenes Metall beeinflusst sein.

Die Herren Kayser und Runge haben bei ihren Spectraluntersuchungen[1]) eine angenäherte Schätzung der Intensität einzelner Linien vorgenommen und zu diesem Zweck eine aus 6 Nummern bestehende Helligkeitsscala eingeführt. Da ich in dem vorliegenden Fall aus den mitgetheilten Gründen annehmen darf, dass, vielleicht mit Ausnahme des violetten Spectralgebiets, die selective Absorption des Apparats keine grosse Rolle spielt, erscheint es mir gerechtfertigt, die Intensität der einzelnen Linien den beobachteten Ausschlägen direct proportional zu setzen. Es muss hierbei allerdings hinzugefügt werden, dass die Energie der äussersten ultrarothen Linien wegen mangelnder Schärfe stets etwas zu klein angezeigt wird, wie bereits oben hervorgehoben wurde.

Indess halte ich es nicht für angebracht, an den beobachteten Zahlen irgend welche Correction vorzunehmen, da dieser Einwand nur gegen die Intensitätsmessung einer sehr geringen Zahl von Linien erhoben werden kann und auch dort die Fehler wahrscheinlich nicht gross sind. Ich habe daher in der folgenden Tabelle neben die Wellenlänge der einzelnen Linien ihre Intensität gesetzt, wie sie sich direct aus den Ordinaten der Curven, Fig. 5—9, Taf. IV und V, ergibt.

Das Maass der Energie ist freilich ein willkürliches, doch sind sämmtliche Linien aller untersuchten Metalle mit dem gleichen Maass gemessen, da die Stromstärke in der Lampe und die Empfindlichkeit des messenden Apparats nur sehr geringen Schwankungen unterworfen waren.

---

1) Kayser und Runge, Wied. Ann. **41.** p. 306. 1890.

Digitized by Google

Tabellen der Wellenlängen und Intensitäten.

Tabelle X.

Lithium.

λ	I	λ	I
0,3913 μ	10	0,4990 μ	34
0,4140 „	58	0,6102 „	570
0,4238 „	11	0,670 „	1191
0,4288 „	10	0,811 „	296
0,4615 „	331	1,800(?) „	(?)

Tabelle XI.

Kalium.

λ	I	λ	I	λ	I
0,4045 μ	30	0,643 μ	11	1,086 μ	108
0,4233 „	16	0,691 „	74	1,155 „	395
0,5113 „	5	0,768 „	1443	1,220 „	205
0,5340 „	9	0,840 „	18	1,470 „	70
0,5362 „	6	0,885 „	13	1,500(?) „	50
0,5800 „	14	0,950 „	23		

Tabelle XII.

Natrium.

λ	I	λ	I	λ	I
0,3932 μ	31	0,5892 μ	877	0,770 μ	22
0,3967 „	31	0,616 „	91	0,818 „	660
0,4236 „	42	0,644 „	22	0,855 „	18
0,4677 „	11	0,671 „	26	0,930 „	8
0,4996 „	62	0,699 „	7	0,995 „	10
0,5164 „	12	0,710 „	14	1,075 „	13
0,5271 „	16	0,714 „	13	1,132 „	419
0,5600 „	19	0,720 „	12	1,245 „	30
0,5685 „	186	0,736 „	10	1,800(?) „	(?)

Tabelle XIII.

Rubidium.

λ	I	λ	I	λ	I
0,4200 μ	6	0,627 μ	23	0,945 μ	10
0,4230 „	8	0,669 „	11	0,997 „	151
0,5215 „	5	0,726 „	21	1,063 „	11
0,5270 „	6	0,737 „	19	1,090 „	13
0,5367 „	4	0,775 „	414	1,153 „	26
0,5435 „	4	0,791 „	443	1,224 „	13
0,5592 „	9	0,821 „	42	1,318 „	198
0,5710 „	7	0,845 „	50	1,475 „	102
0,607 „	8	0,878 „	60	1,520 „	71
0,616 „	12	0,913 „	11		

Digitized by Google

Tabelle XIV.

Caesium.

λ	I	λ	I	λ	I
0,4200(?) μ	4	0,646 μ	10	0,900 μ	155
0,4230(?) „	7	0,674 „	46	0,995 „	182
0,4565 „	15	0,694 „	63	1,150 „	9
0,4600 „	6	0,721 „	47	1,205 „	7
0,5528 „	7	0,775 „	175	1,323 „	81
0,5635 „	7	0,790 „	107	1,420(?) „	38
0,5828 „	28	0,833 „	297	1,450 „	52
0,6010 „	14	0,865 „	151	1,520 „	20
0,619 „	23	0,882 „	345	1,575 „	8
0,629 „	12				

Die zu Anfang erwähnten Untersuchungen des Hrn. Becquerel liefern für die Wellenlängen der ultrarothen Natrium- und Kalium-Linien die folgenden Wellenlängen, welche in der nachstehenden Tabelle neben die von mir beobachteten entsprechenden Werthe gesetzt sind.

Tabelle XV.

	Becquerel		Snow
	Mit Hülfe des Prismas	Mit Hülfe des Gitters	Mit Hülfe des Prismas
Na	$\lambda = 0{,}819$ μ	$\lambda = 0{,}819$ μ	$\lambda = 0{,}818$ μ
	$\lambda = 1{,}098$ „	$\lambda = 1{,}142$ „	$\lambda = 1{,}132$ „
K	$\lambda = 0{,}770$ „	$\lambda = 0{,}770$ „	$\lambda = 0{,}768$ „
	$\lambda = 1{,}003$ „		
	$\lambda = 1{,}073$ „	$\lambda = 1{,}098$ „	$\lambda = 1{,}086$ „
	$\lambda = 1{,}125$ „	$\lambda = 1{,}162$ „	$\lambda = 1{,}155$ „
	$\lambda = 1{,}182$ „	$\lambda = 1{,}233$ „	$\lambda = 1{,}220$ „

Man erkennt, dass Hrn. Becquerel's Beobachtungen mit Hülfe des calibrirten Prismas meist beträchtlich kleinere Werthe ergeben, als sie von uns beobachtet wurden, während seine mittels Diffractionsgitter erhaltenen Resultate besonders für die grösseren Wellenlängen weit besser mit den unserigen übereinstimmen. Hr. Becquerel hebt selbst hervor, dass die Gitterbeobachtungen viel genauer seien, sodass die bessere Uebereinstimmung unserer Werthe mit letzteren als eine Bestätigung unserer Messungen anzusehen ist.

Digitized by Google

VIII. Schluss.

Die vorstehende Untersuchung wurde ursprünglich zu dem Zwecke unternommen, um die von den Hrn. Kayser und Runge über die Wellenlängen der sichtbaren und ultravioletten Spectrallinien aufgestellten empirischen Formeln im Ultrarothen einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Hr. Prof. Runge war so liebenswürdig, mir auf meine Anfrage hin eine Tabelle der von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Kayser berechneten Wellenlängen stärkerer ultrarother Linien zu übersenden. Der Extrapolation wegen können diese in der folgenden Tabelle angegebenen Wellenlängen, die Richtigkeit der Formel vorausgesetzt, um 10 bis 20 $\mu\mu$ ungenau sein.

Tabelle XVI.

	λ			
Li	0,819 μ			
Na	1,150	1,148 μ		
K	1,266	1,257	1,253	1,244 μ
Rb	1,718	1,653 μ		
Cs	0,922	0,877	0,867	0,828 μ.

In einzelnen Fällen, z. B. bei Lithium und Natrium, ist die Uebereinstimmung mit unseren Werthen so gut, wie man dies irgend hätte erwarten dürfen; bei den übrigen Metallen sind jedoch die Abweichungen erheblich grösser, sodass ich die von mir erhaltenen Resultate nicht ohne weiteres als Bestätigung der von den Hrn. Kayser und Runge aufgestellten Formeln betrachten darf.

Zum Schlusse möchte ich hier meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Kundt nicht nur für die reichliche Unterstützung, welche er mir immer gewährte, sondern auch für sein Interesse an meiner Untersuchung und die Anregung und Aufmunterung, welche er mir stets zu Theil werden liess, meinen verbindlichsten Dank ausprechen.

Berlin, Physikalisches Institut, Juni 1892.

Digitized by Google

IV. *Zur absoluten Phasenänderung des Lichtes durch Reflexion; von Paul Glan.*

Im siebenten Bande von Wiedemann's Annalen habe ich Untersuchungen veröffentlicht, welche der Bestimmung der Grösse der absoluten Phasenänderung des Lichtes bei der Spiegelung dienten, und zwar in dem besonderen Falle, wenn das Licht parallel zur Einfallsebene polarisirt war und die Reflexion in Luft stattfand. Als Methode benutzte ich die in eigenartiger Weise angewandte Methode der Newton'schen Ringe, welche in solcher Weise in Anwendung gebracht wurde, dass sie zu fehlerfreien Resultaten in Betreff der Grösse der zu bestimmenden absoluten Phasenänderung führte. Ich habe eine grössere Anzahl von Körpern untersucht, und zwar sehr durchsichtige, wie Glas, Diamant und Quarz, dann stärker absorbirende, wie Selen und Eisenglanz, endlich Metalle und Körper mit Oberflächenfarben, wie Fuchsinspiegel, Stahl und Silber.

Ich bestimmte dabei sowohl die betreffende absolute Phasenänderung in ihrer Abhängigkeit vom Einfallswinkel, als auch ihre Aenderung mit der Farbe des einfallenden Lichtes. Sie ergab sich hierbei gleich einer halben Wellenlänge für die durchsichtigen Körper bei allen Einfallswinkeln, wenigstens war sie von dieser Grösse um weniger unterschieden, als dem Betrag der Beobachtungsfehler der Methode entsprach. Nur beim Diamanten überstieg sie für kleine Einfallswinkel diesen Betrag etwas und für einen Einfallswinkel von 20^0 ergab sich für diesen Körper die entsprechende absolute Phasenänderung gleich $0{,}522\,\lambda$, also eine Phasenverzögerung, die etwa ein Fünfzigstel Wellenlänge mehr betrug, als eine halbe Wellenlänge.

Das mässig absorbirende Selen zeigte dagegen mit Bestimmtheit eine Phasenverzögerung, welche vom Roth zum Blau zunahm und sich mit wachsendem Einfallswinkel verringerte. Beim Eisenglanz betrug sie für kleine Einfallswinkel $0{,}544\,\lambda$ im Roth und stieg bis zu $0{,}585\,\lambda$ im blauen Licht, während sie ebenfalls mit wachsendem Einfallswinkel abnahm.

Digitized by Google

Das Fuchsin zeigte eine sehr bedeutende Aenderung der Phasenverzögerung des parallel der Einfallsebene polarisirten Lichtes bei der Spiegelung in Luft. Sie betrug 0,502 λ im äussersten Roth und wuchs bis zu 0,831 λ im Indigo, verringerte sich dagegen mit wachsendem Einfallswinkel.

Von den Metallen hatte ich Stahl und Silber untersucht. Beim ersten wuchs die betreffende Phasenverzögerung vom äussersten Roth bis zum Indigo von 0,620 λ bis zu 0,661 λ und nahm gleichfalls mit wachsendem Einfallswinkel ab. Am schwierigsten waren die Bestimmungen für Silber. Die dunklen Interferenzringe im homogenen Licht sind beim Auflegen einer Glaslinse auf eine silberne Fläche besonders für kleine Einfallswinkel kaum wahrnehmbar, weil die Stärke des vom Silber gespiegelten Lichtes, diejenige des vom Glas reflectirten so sehr übertrifft, und deshalb eine nur unbedeutende Schwächung des ersteren in diesem Fall an den Stellen eintritt, an denen dunkle Ringe auftreten können. Erst bei mittleren Einfallswinkeln ist die Helligkeit des von Glas gespiegelten Lichtes hinreichend stark, um die betreffenden Interferenzringe gut messbar zu erzeugen. Die entsprechende absolute Phasenverzögerung betrug für mittleres Roth bei einem Einfallswinkel von 40° in Wellenlängen 0,667 λ und sie nahm auch hier mit wachsendem Einfallswinkel ab.

Die mit abnehmender Wellenlänge stetig wachsende Phasenverzögerung, welche das Fuchsin wie meistens auch die anderen stark absorbirenden Körper zeigte, führte dabei auf einen eigenthümlichen Zusammenhang zwischen der Grösse der Phasenverzögerung und dem Hauptazimuth. Beide wachsen nämlich mit der Schwingungszahl. Das Nämliche findet sich auch beim Selen und Eisenglanz und auch beim Stahl. Die Bestimmungen am Fuchsin zeigten auch, dass eine Zunahme der Stärke der Absorption wenigstens nicht stets eine solche der Phasenverzögerung bei der Spiegelung nach sich zieht. Denn die Absorption nimmt bei dem Fuchsin von Grün, wo sie ihr Maximum hat, zum Blau ab, die Phasenverzögerung des parallel der Einfallsebene polarisirten, gespiegelten Lichtes dagegen bei demselben Farbenübergange zu.

Es zeigte sich also, dass ausser der Absorption auch das Hauptazimuth die Phasenverzögerung bringen kann, und es

Digitized by Google

lag die Frage nahe, ob nicht bei den schwach absorbirenden, oder gewöhnlich durchsichtig genannten Körpern, bei denen die Absorption nicht eine merkliche Phasenverzögerung bedingen kann, ein grosser Werth des Hauptazimuths allein eine bemerkbare Phasenverzögerung des parallel der Einfallsebene polarisirten, gespiegelten Lichtes nach sich zieht.

Von den von mir untersuchten durchsichtigen Körpern hat nun der Diamant allein ein grösseres Hauptazimuth. Bei ihm beträgt die Tangente desselben 0,0190, nach den Bestimmungen von Jamin, während sie zum Beispiel bei dem gleichfalls untersuchten Quarz 0,0102 ist. In der That zeigte sich bei ihm in der überwiegenden Mehrzahl der Beobachtungen eine geringe Phasenverzögerung neben der Umkehrung der Schwingungsrichtung bei der Spiegelung, welche alle untersuchten Körper zeigten und die einer Phasenänderung π entsprechend dem Gangunterschied $0{,}500\,\lambda$ gleichkam. Glas und Quarz hatten das nicht gezeigt. Die ganze fragliche Phasenänderung ergab sich beim Diamant gleich $0{,}522\,\lambda$ für den Einfallswinkel von 20^0 und gleich $0{,}509\,\lambda$ für den Einfallswinkel von 50^0, während den zwischen liegenden Einfallswinkeln gleichfalls entsprechende Phasenänderungen zukamen.

Es kam mir nun darauf an, einmal einen durchsichtigen Körper mit besonders grossem Hauptazimuth zu untersuchen, bei dem dann eine gut messbare Phasenverzögerung nach dem Hauptazimuth zu schliessen zu erwarten war. Ein solcher bot sich in einer senkrecht zur Axe geschliffenen Kalkspatplatte dar, der nach den Messungen von Jamin ein Hauptazimuth zugehört, dessen Tangente 0,0591 ist. Sie ist also mehr als dreimal grösser beim Kalkspat senkrecht zur Axe als beim Diamanten.

Ich habe bei den Bestimmungen der betreffenden Phasenänderung für Kalkspat senkrecht zur Axe mit meiner Methode der Interferenzringe auch diesmal wieder alle die Vorsichtsmaassregeln eingehalten, welche ich in der anfangs erwähnten Abhandlung besprochen habe. Ich habe also das Gewicht der Glaslinse sehr klein gewählt, damit durch ihr freies Auflegen auf die Kalkspatplatte die ebene Oberfläche der letzteren nicht merklich deformirt werde. Das Gewicht der bei den vorliegenden Bestimmungen benutzten Linse betrug etwa 1 Gramm.

Digitized by Google

Ich wählte ferner den Radius der planconvexen Linse sehr klein, damit die benutzte spiegelnde Krystallfläche möglichst klein sein könne. Ein solcher kleiner Theil einer polirten Fläche, wie er zur Erzeugung der ersten drei Interferenzringe nöthig ist, kann auch bei einer weniger gut geschliffenen Fläche leicht vollkommen eben gefunden werden. Der Radius der benutzten planconvexen Linse betrug 25,8 mm.

Dann wurde die untersuchte Kalkspatplatte vor dem Auflegen der Linse zur Erzeugung der Interferenzringe jedesmal gereinigt mit absolutem Alkohol und nachher mit einem reinen, möglichst staubfreien Tuche getrocknet. In derselben Weise wurde auch die Glaslinse jedesmal gereinigt und getrocknet. Es wurde ferner nur dann zu Messungen der Ringdurchmesser geschritten, wenn nach dem Auflegen der Linse auf die Kalkspatplatte der schwarze oder schwarzgraue Fleck in der Mitte der Ringe scharf begrenzt und von einem grauen Ringe umgeben erschien. Nur in diesem Falle ist Berührung der Linse und der Platte vorhanden und die Grösse der Berührungsfläche ist durch den Fleck bezeichnet. Endlich habe ich dann nach Messung der ersten drei Ringdurchmesser mich stets überzeugt, ob der Abstand der ersten und zweiten Ringe auf beiden Seiten des Fleckes gleich war, und ebenso auch der des zweiten vom dritten Ringe beiderseitig. Ferner habe ich dann stets geprüft, ob der Unterschied des Quadrates des zweiten Ringradius vom Quadrate des ersten gleich war der Differenz der Quadrate des dritten und zweiten Ringradius, wie es bei kugelförmiger Begrenzung der dünnen Luftschicht zwischen Linse und Platte der Fall sein muss. Nur wenn alles dies sich richtig zeigte, habe ich die Messungen zur Bestimmung der absoluten Phasenänderung des parallel der Einfallsebene polarisirten Lichtes bei der Spiegelung in Luft an Kalkspat senkrecht zur Axe geschliffen benutzt.

Zur Berechnung der Phasenänderung habe ich die folgende Formel benutzt, welche die Kenntniss des Radius der Glaslinse nicht voraussetzt. Ist ψ die gesuchte Phasenänderung bei der Reflexion in Luft an der zu untersuchenden Platte und φ die zugehörige bei der Spiegelung in Glas an Luft, und schreibt man

$$\psi - \varphi = \chi,$$

Digitized by Google

so ist $$\chi = (1{,}5 - \alpha)\,\lambda,$$

wenn $$\alpha = \frac{1}{\frac{\varrho_2^{\,2}}{\varrho_1^{\,2}} - 1}$$

ist. Man kann hier φ nach meinen früheren Bestimmungen gleich Null setzen.

Zur Probe untersuchte ich zuerst eine senkrecht zur Axe geschliffene Fläche eines Quarzes, welche ich früher angewandt hatte. Ich führte alle Messungen bei kleinem Einfallswinkel aus, weil ich nach den früheren Bestimmungen wusste, dass für solche die zu messende Phasenänderung ihren grössten Werth hat. Der Einfallswinkel betrug in allen Beobachtungen $21^0\,48'$.

Es ergab sich im Mittel aus zwei Bestimmungen für Quarz senkrecht zur Axe geschliffen:

$$\psi = 0{,}503\,\lambda.$$

Ich hatte früher für den Einfallswinkel 20^0 gefunden:

$$\psi = 0{,}517\,\lambda.$$

Die Wellenlänge dieser wie der folgenden Beobachtungen ist 633^{μ}, die des durch eine roth gefärbte Glasplatte gegangenen Lichtes.

Ich untersuchte darauf eine *Kalkspatplatte senkrecht zur Axe* geschliffen. Es ergab sich im Mittel aus sieben Bestimmungen

$$\psi = 0{,}549\,\lambda \pm 0{,}007\,\lambda.$$

Der wahrscheinliche Fehler des Resultates ist durch das zweite Glied der rechten Seite des letzten Ausdruckes dargestellt. *Der durchsichtige Kalkspat zeigt danach wirklich an seinen senkrecht zu seiner Axe geschliffenen Flächen eine Phasenverzögerung bei der Spiegelung*; ich fand auch den Durchmesser des gut begrenzten dunklen Fleckes in der Mitte der Ringe, welcher der Stelle der Berührung von Glaslinse und Krystallplatte entspricht, für Quarz und Kalkspat gleich gross, soweit er sich wegen seiner meist zackigen Begrenzung bestimmen lässt. Er war für Quarz senkrecht zur Axe 107 Scalentheile der Trommel der Mikrometerschraube des Mikroskopes und für Kalkspat senkrecht zur Axe 97 solche Scalentheile. Bei der Unsicherheit, welche seiner Messung anhaftet, ist der Fleck danach von gleicher Grösse bei beiden

Digitized by Google

Krystallen und die Art der Berührung von Linse und Krystall in beiden Fällen die gleiche.

Es bleibt noch zu besprechen übrig, welchen Einfluss die Beschaffenheit der geschliffenen Oberfläche des Krystalles auf das Ergebniss der Beobachtungen gehabt haben kann. Seebeck hat festgestellt, dass der Polarisationswinkel des Kalkspates durch Politur verändert werden kann. Schleifen mit Colcothar und auch mit Zinnasche bewirkten eine solche Veränderung, Poliren mit Kreide dagegen nicht. Den Einfluss des Colcothars führt Seebeck auf einen von ihm nachgewiesenen Gehalt desselben an Schwefelsäure zurück, welcher den leicht veränderlichen Kalkspat in schwefelsauren Kalk verwandeln konnte. Dieser Annahme entsprach auch der Sinn der vom Colcothar hervorgerufenen Aenderung des Polarisationswinkels. Welchen Einfluss kann nun das Poliren auf die Entstehung einer Phasenänderung bei der Spiegelung haben? Zinnasche, Kreide und Colcothar, sofern dessen eben erwähnte chemische Wirkung in Betracht kommt, könnten nur dünne durchsichtige Schichten auf dem Kalkspat erzeugen. Schreibt man ihnen, wegen der jedenfalls sehr unregelmässigen Beschaffenheit ihrer Unterseite, nur Spiegelungsvermögen an ihrer Oberfläche zu, so könnten sie nach dem bis jetzt Bekannten wegen ihrer Durchsichtigkeit keine Phasenänderung erzeugen. Wollte man sie aber als Interferenz erzeugende Schichten ansehen, die Phasenänderung bei der Reflexion bedingen könnten, so müssten sie eine solche auf allen mit ihnen polirten durchsichtigen Körpern erzeugen, was den Beobachtungen widerspricht. Sie können also als solche nicht vorhanden sein. Wenn der Colcothar dagegen als Eisenoxyd eine sehr dünne, freilich durch ihre Farbe nicht erkennbare, dem Eisenglanz ähnlich wirkende Schicht auf der Oberfläche bilden sollte, welche wie Eisenglanz eine Phasenänderung bei der Spiegelung erzeugte, so müsste er das auch bei allen mit ihm polirten durchsichtigen Körpern thun, was nicht der Fall ist. Auch diese Wirkung desselben ist deshalb beim Kalkspat nicht anzunehmen. Immerhin kann das Poliren von Einfluss auf die beobachtete Phasenänderung beim Kalkspat sein; von welchem, müssen weitere Beobachtungen lehren.

Berlin, 3. August 1892.

V. *Theorie der Doppelbrechung in inductiver Darstellung; von Franz Koláček.*

Bekanntermaassen führen ziemlich weit auseinandergehende Vorstellungen über das Wesen der Lichtfortpflanzung in Krystallen zu den Fresnel'schen Gesetzen der Doppelbrechung. Es sei diesbezüglich an die elastischen und electromagnetischen Lichttheorien erinnert. Im Folgenden ist der Versuch unternommen, diese Gesetze, soweit sich dieselben auf den geometrischen Charakter der Doppelbrechung beziehen, und als solche erfahrungsmässig gesichert sind, auf inductivem Wege abzuleiten. Zum mindesten hat man den Gewinn eines vorurtheilsfreien Einblickes in das Wesen der unentbehrlichsten Hypothesen, auf denen sich die Doppelbrechungstheorie aufbaut.

Den Ausgangspunkt bildet das Huygens'sche Princip.

1. Auf die Trennungsebene zwischen einem zweiaxigen Krystall und Luft falle eine ebene Welle auf. Das Gebiet der optischen Gleichgewichtsstörung sei einerseits begrenzt durch zwei zur Einfallsebene senkrecht stehende, untereinander parallele Ebenen, welche sich durch zwei Wellennormalen in Luft legen lassen, andererseits durch die Einfallsebene und eine ihr unendlich nahe parallele Ebene. A sei das zuerst, B das zuletzt in einem Punkte der Trennungsebene A' aufstossende Ende der ebenen Welle. Ihre Breite AB sei so gewählt, dass letzteres Ende um die Zeiteinheit später die Trennungsebene erreicht, als das Ende A. Die Zahl der Tangentenebenen, welche sich zu der inzwischen von A ausgegangenen Wellenfläche durch eine den Punkt A' enthaltende, zur Einfallsebene senkrecht stehende Gerade legen lassen, bestimmt die Zahl der gebrochenen ebenen Wellen; die von A auf sie gefällten Senkrechten messen ihre Geschwindigkeit in der Richtung der Wellennormalen, die Verbindungslinien von A mit den Berührungspunkten, die sogenannten Strahlen bestimmen im Krystall für jede Welle die Grenzen der optischen Gleichgewichtsstörung nach einer Seite der Einfallsebene. Die Wellenfläche selbst ist die Grenze, bis zu welcher in der

Digitized by Google

Zeiteinheit die Störung vom Punkte A aus vorgeschritten ist. Lässt man die Trennungsebene alle möglichen Lagen gegenüber den krystallographischen Axen einnehmen, lässt man ferner ebene Wellen in senkrechter Richtung auf dieselben auffallen, so gelangt man mit Hülfe des Huygens'schen Princips unmittelbar zur Erkenntniss, dass vice versa die Wellenfläche die einhüllende der ebenen Wellen ist, die sich von einem Punkte aus nach allen möglichen Richtungen fortgepflanzt haben. Man denke sich nun im Innern des Krystalles die vollständige Wellenfläche construirt, und durch eine beliebige ausser ihr gelegene Gerade G, sowie durch den Ausgangspunkt der Erschütterung, der Centrum der Wellenfläche heissen soll, eine Ebene gelegt, Ersetzt man das eine mal oberhalb, das andere mal unterhalb dieser Ebene die krystallinische Masse durch die Luft, so wird diese Ebene beidemal zur Trennungsebene, eine zu ihr und zu G senkrecht gelegte Ebene wird Einfallsebene, und die Gerade G wird jene Gerade sein können, durch welche man die Tangentenebenen legt. Man deducirt hieraus, sowie aus dem Begriffe der doppelten Brechung die fundamentale Eigenschaft der Wellenfläche, dass sich durch eine beliebige ausserhalb derselben gelegene Gerade vier reelle Tangentenebenen zu ihr legen lassen.

2. Eine Ebene bestimmt auf den drei rechtwinkeligen Coordinatenaxen x, y, z die Abschnitte $1/f$, $1/g$, $1/h$; die Grössen f, g, h sollen als Bestimmungsstücke der Ebene Coordinaten der Ebene genannt werden. Die Cartesischen Coordinaten eines Punktes dieser Ebene seien x_1, y_1, z_1. Dann gilt $x_1 f + y_1 g + z_1 h = 1$. Hält man den Punkt fest, so gestattet diese Gleichung die Coordinaten f, g, h jener Ebenen zu bestimmen, die durch diesen Punkt hindurchgehen, kurz, es ist dies die Gleichung des Punktes x_1, y_1, z_1 in Ebenencoordinaten. Die Gleichung eines zweiten Punktes $x_2 f + y_2 g + z_2 h = 1$ gestattet im Verein mit der ersten die Berechnung der Coordinaten f, g, h jener Ebenen, welche durch die Verbindungslinie beider Punkte hindurchgehen.

Eine Gleichung der Form $F(f, g, h) = 0$ repräsentirt eine Fläche als Enveloppe derjenigen Ebenen, deren Coordinaten dieser Gleichung genügen.

Digitized by Google

Die Coordinaten f, g, h der Ebenen, welche durch eine Gerade $x_1 y_1 z_1$, $x_2 y_2 z_2$ hindurchgehen und die Fläche berühren, genügen den drei Relationen:

$$F(f, g, h) = 0, \; x_1 f + y_1 g + z_1 h = 1, \; x_2 f + y_2 g + z_2 h = 1.$$

Daraus folgt unmittelbar, dass die Wellenfläche bezüglich der f, g, h vom vierten Grade sein muss.

Wir machen nun die Annahme, dass die Wellenfläche bezüglich drei zu einander senkrechter Ebenen ($x = 0$, $y = 0$, $z = 0$) symmetrisch sei. Daraus folgt, dass, wenn eine Berührungsebene die Abschnitte $1/f$, $1/g$, $1/h$ auf den dritten Axen bestimmt, vermöge der Symmetrie um die $z = 0$-Ebene eine Berührungsebene mit den Abschnitten $1/f$, $1/g$, $-1/h$ existiren muss. Genügt, mit anderen Worten gesagt, ein $+f$, $+g$, $+h$, so genügt auch $+f$, $+g$, $-h$. In der Gleichung vierten Grades können daher nur gerade Potenzen von h vorkommen. Ist auch die $x = 0$- und $y = 0$-Ebene eine Symmetrieebene, so reducirt sich die Gleichung der Wellenfläche auf

$$A f^4 + B g^4 + C h^4 + A' f^2 + B' g^2 + C h^2 + A'' f^2 g^2 + B'' f^2 h^2 + C'' h^2 g^2 + 1 = 0.$$

3. Die Doppelbrechung erzeuge linear polarisirtes Licht. In der verschiedenen linearen Polarisation beider Lichtstrahlen wird man die nächstliegende Ursache ihrer verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit erblicken. Für eine linear polarisirte ebene Welle werden offenbar die Wellennormale und die laut Annahme zu ihr senkrechte Schwingungsrichtung bevorzugte Richtungen sein; ähnliches gilt von einer dritten Richtung, die auf beiden senkrecht steht, und Richtung der conjugirten Schwingungen heissen soll. Mit dem Ausdrucke Schwingungsrichtung soll keineswegs die Vorstellung einer materiellen Bewegung, sondern bloss eine Vectorrichtung gemeint sein. Die Grundhypothese, welche nun sowohl zur Feststellung der Wellenfläche, als auch zur Darstellung der Polarisationsverhältnisse vollkommen ausreicht, lautet:

a) Alle ebenen Wellen, deren Schwingungsrichtungen parallel sind, haben gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit, oder

b) alle ebenen Wellen mit parallelen conjugirten Schwingungsrichtungen besitzen gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Digitized by Google

Es sind dies also eigentlich zwei sich ausschliessende Hypothesen. Man mag sich an die eine oder die andere anschliessen, beide ergeben dieselben Gesetze der Doppelbrechung. Der Unterschied in den Consequenzen derselben beruht lediglich in der verschiedenen Lage der Schwingungsrichtung gegen die Polarisationsebene. Dieser Umstand zeigt recht deutlich, dass man auf Grund der Doppelbrechungserscheinungen über die Lage der Polarisationsebene gegen die Schwingungsrichtung kein Urtheil fällen kann.

Es seien a, b, c die Geschwindigkeiten der ebenen Wellen, deren wirkliche (bez. conjugirte) Schwingungsrichtung in die xyz-Axe fällt. In der Richtung der x-Axe pflanzen sich zwei ebene Wellen fort, für welche $1/h = \infty$, $1/g = \infty$, $1/f = b$ oder c ist.

Der obigen Gleichung vierten Grades genügt demnach $g = 0$, $h = 0$, $f = 1/b$ oder $1/c$. Damit bestimmt sich A und A' zu $A = b^2 c^2$, $A' = -(b^2 + c^2)$. In ähnlicher Weise hat man $B = c^2 a^2$, $B' = -(a^2 + c^2)$, $C = a^2 b^2$, $C' = -(a^2 + b^2)$.

Um A'' zu bestimmen, denken wir uns in der xy-Ebene eine Wellennormale, welche mit der x-Axe den Winkel φ, mit der y-Axe den Winkel $90 - \varphi$ einschliesst. Die entsprechende wirkliche (resp. conjugirte) Schwingungsrichtung falle in die z-Axe. Diese Ebene bestimmt dann auf den drei Axen x, y, z Abschnitte von der Grösse $1/f = c/\cos\varphi$, $1/g = c/\sin\varphi$, $1/h = \infty$, da ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit, unabhängig von φ, c beträgt. Es hat also der Gleichung zu genügen $f = \cos\varphi/c$, $g = \sin\varphi/c$, $h = 0$. Man findet hieraus $A'' = c^2(a^2 + b^2)$ und in ähnlicher Weise $B'' = b^2(a^2 + c^2)$, $C'' = a^2(b^2 + c^2)$.

Damit gewinnt die Gleichung der Wellenfläche in Ebenenkoordinaten die Gestalt

$$\left(\frac{f^2}{a^2} + \frac{g^2}{b^2} + \frac{h^2}{c^2}\right)(f^2 + g^2 + h^2) - \frac{f^2}{a^2}\left(\frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}\right) - \frac{g^2}{b^2}\left(\frac{1}{c^2} + \frac{1}{a^2}\right) - \frac{h^2}{c^2}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right) + \frac{1}{a^2 b^2 c^2} = 0,$$

oder, wenn $f^2 + g^2 + h^2 = R^2$ gesetzt wird:

$$1) \qquad \frac{\frac{f^2}{a^2}}{R^2 - \frac{1}{a^2}} + \frac{\frac{g^2}{b^2}}{R^2 - \frac{1}{b^2}} + \frac{\frac{h^2}{c^2}}{R^2 - \frac{1}{c^2}} = 0.$$

Digitized by Google

Die Wellennormale schliesse mit den drei Coordinatenaxen Winkel mit den Cosinusen l, m, n ein. Die vom Coordinatenursprung auf eine berührende Ebene gefällte Senkrechte ist die Geschwindigkeit v.

Daraus folgt $v = (1/f)\,l = (1/g)\,m = (1/h)\,n$ . . . . oder $f = l/v,\ g = m/v,\ h = n/v$.

Substituirt man dise Werthe in 1, so folgt die bekannte Relation

$$\frac{l^2}{v^2 - a^2} + \frac{m^2}{v^2 - b^2} + \frac{n^2}{v^2 - c^2} = 0. \tag{2}$$

Es ist dies selbstverständlich wieder eine Gleichung der Wellenfläche in Ebenencoordinaten l, m, n, v, da diese Grössen die Lage der Berührungspunkte feststellen.

Von (2) aus gelangt man in bekannter Weise zur Gleichung der Wellenflächen in Cartesischen Punktcoordinaten.

4. Es seien λ, μ, ν Cosinuse der directen (resp. conjugirten) Schwingungsrichtung. Für Wellen, bei denen sich l, m, n um dl, dm, dn ändert, kann sich v nicht ändern, sobald λ, μ, ν constant gehalten wird (laut Hypothese in Absatz 3). Man bekommt hieraus drei Relationen:

$$l\,dl + m\,dm + n\,dn = 0$$

$$\lambda\,dl + \mu\,dm + \nu\,dn = 0$$

$$\frac{l}{v^2 - a^2}\,dl + \frac{m}{v^2 - b^2}\cdot dm + \frac{n}{v^2 - c^2}\,dn = 0.$$

Durch Elimination von dl, dm, dn und nach passender Anordnung folgt

$$\frac{lL}{v^2 - a^2} + \frac{mM}{v^2 - b^2} + \frac{nN}{v^2 - c^2} = 0, \tag{3}$$

wobei

$$\frac{L}{n\mu - \nu m} = \frac{M}{l\nu - \lambda n} = \frac{N}{m\lambda - \mu l}. \tag{5}$$

Offenbar sind L, M, N Richtungscosinuse einer Geraden, die auf der Wellennormale l, m, n und der directen (resp. conjugirten Schwingungsrichtung senkrecht steht. Aus (2) und (3) folgt wegen

Digitized by Google

$$(5)\quad \begin{cases} \dfrac{\lambda}{n\,M - N\,m} = \dfrac{\mu}{l\,N - L\,n} = \dfrac{\nu}{m\,L - M\,l} \\ \dfrac{l}{v^2 - a^2} = \lambda\,.\,K \\ \dfrac{m}{v^2 - b^2} = \mu\,.\,K \\ \dfrac{n}{v^2 - c^2} = \nu\,.\,K, \end{cases}$$

wobei K eine Proportionalitätsconstante bedeutet.

Aus (5) bekommt man

$$\frac{l}{\lambda}\cdot\frac{1}{K} = v^2 - a^2, \quad \frac{m}{\mu}\cdot\frac{1}{K} = v^2 - b^2, \quad \frac{n}{\nu}\cdot\frac{1}{K} = v^2 - c^2.$$

Hieraus

$$(5')\quad \begin{cases} b^2 - a^2 = \dfrac{K'}{\lambda\,\mu\,\nu}\cdot\nu\,N \\ c^2 - b^2 = \dfrac{K'}{\lambda\,\mu\,\nu}\cdot\lambda\,L \\ a^2 - c^2 = \dfrac{K'}{\lambda\,\mu\,\nu}\cdot\mu\,M, \end{cases}$$

wobei K' eine neue Proportionalitätsconstante vorstellt.

Multiplicirt man die Gleichung (5) folgeweise durch c^2, a^2, b^2 und addirt, so folgt

$$(6)\quad a^2\lambda\,L + b^2\mu\,M + c^2\nu\,N = 0.$$

Die Gleichung (6) hat eine einfache Bedeutung.

Das Ellipsoid $a^2x^2 + b^2y^2 + c^2z^2 = 1$ werde durch eine das Centrum desselben enthaltende Ebene geschnitten, die zur Wellenebene parallel ist. Es sind die Hauptaxen des Schnittes zu bestimmen. Zu einer solchen Hauptaxe sollen die Richtungscosinuse λ, μ, ν gehören. Dann muss wegen $x = \varrho\,\lambda$, $y = \varrho\,\mu$, $z = \varrho\,\nu$ ϱ ein Maximum oder Minimum sein. Dies fordert

$$\begin{aligned} a^2\lambda\,.\,d\,l + b^2\mu\,d\,\mu + c^2\nu\,d\,\nu &= 0 \\ \lambda\,.\,d\,\lambda + \mu\,d\,\mu + \nu\,d\,\nu &= 0 \\ l\,.\,d\,\lambda + m\,.\,d\,\mu + n\,.\,d\,\nu &= 0. \end{aligned}$$

Durch Elimination von $d\lambda$, $d\mu$, $d\nu$ und nach Einführung der zu $l\,m\,n$ und $\lambda\,\mu\,\nu$ senkrechten Richtung $L\,M\,N$ erhält man die Gleichung (6).

Digitized by Google

Die Schwingungsrichtungen des polarisirten Lichtes fallen demnach in die Hauptaxen des Schnittes, welchen eine zur Wellennormale senkrechte durch den Mittelpunkt des Ellipsoides $a^2 x^2 + b^2 y^2 + c^2 z^2 = 1$ hindurchgehende Ebene mit ihm bestimmt.

Auch dieser Satz steht mit der Erfahrung in Uebereinstimmung.

Prag, Juli 1892.

Digitized by Google

VI. *Studien über die electrische Lichttheorie;* *von D. A. Goldhammer.*

(Aus d. Mitth. d. Phys. Math. Gesellsch., Univ. Kasan, 1891; für die Annalen bearb. vom Hrn. Verfasser.)

In der alten mechanischen Lichttheorie von Green hatte man bekanntlich nur mit zwei Vectoren, Verschiebung und Druck, und mit einer dementsprechend geringen Zahl der Grenzbedingungen zu thun; dieselben führten aber nicht zu den Fresnel'schen Ausdrücken der Lichtamplituden bei der Reflexion und der Brechung auf der Grenze von zwei Körpern.

Nun haben in der letzten Zeit die Untersuchungen von Hertz u. a. über die Ausbreitung der electrischen Wellen so vieles für die Bestätigung der Maxwell'schen Idee über die electrische Natur des Lichtes gegeben, dass natürlich die Frage entsteht, wie weit uns in der electrischen Lichttheorie die Beseitigung aller Schwierigkeiten der Grenzbedingungen gelingen kann. Zur ersten Ansicht scheint vielleicht diese Frage als überflüssig, da man schon lange eine Reihe von Untersuchungen besitzt, die einen vollkommenen Einklang der Theorie mit der Beobachtung ergeben. In der Wirklichkeit ist es aber nicht so.

Zunächst berechnen J. J. Thomson [1]) und H. A. Lorentz [2]) verschiedene Intensitäten der gebrochenen Strahlen auf der Grenze von zwei isotropen Dielectricen; nach J. J. Thomson widerspricht die Maxwell'sche Theorie den Fresnel'schen Resultaten, nach Lorentz ist das für die v. Helmholtz'sche Theorie nicht der Fall. Weiter benutzen die beiden Verfasser nicht alle Grenzbedingungen der electrischen Lichttheorie, sondern nur einen Theil davon. Ausserdem nimmt Lorentz an, dass das electrische Potential in allen Medien gleich Null zu setzen ist. Allgemein für ein begrenztes isotropes Medium und für einen wenn auch unbegrenzten Krystall ist das

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **9.** p. 284. 1890.

2) H. A. Lorentz, Zeitschr. f. Math. u. Phys. **22.** p. 1 u. 205. 1877 u. **23.** p. 197. 1878.

unrichtig: davon überzeugt man sich am leichtesten, wenn man die von Tumlirz[1]) in seiner „Electromagnetischen Lichttheorie“ angestellten Grenzbedingungen untersucht. Tumlirz setzt auch überall das Potential gleich Null und bemerkt nicht, dass seine Grenzbedingungen auf der Seite 92 untereinander im Widerspruch stehen. So folgt z. B. aus den Gleichungen (3) und (5), dass der Einfallswinkel dem Brechungswinkel gleich ist etc.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass man die Aufgabe der Reflexion resp. Brechung des Lichtes auf der Grenze von zwei Körpern vom Standpunkte der electrischen Lichttheorie nicht als gelöst anzusehen hat, und dass daher eine neue Untersuchung von allen Grenzbedingungen nicht ohne Interesse wird. Dieser Untersuchung ist die vorliegende Arbeit gewidmet; wir benutzen dabei die Gleichungen von v. Helmholtz, da dieselben uns dazu etwas besser geeignet zu sein scheinen.

I. Isotrope Körper.

Allgemeine Gleichungen.

1. Es sei bezeichnet $\mathfrak{x}'$, $\mathfrak{y}'$, $\mathfrak{z}'$, P', Q', R', u', v', w', $\varkappa'$, U', V', W', λ', μ', ν', $\mathfrak{L}'$, $\mathfrak{M}'$, $\mathfrak{N}'$, χ', L', M', N' diejenigen Functionen, die v. Helmholtz $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$, . . . L, M, N bezeichnet. Es seien ferner p', q', r' Componenten der „Ohm'schen“ Stromdichtigkeit, ε und ϑ Dielectrisirungs- resp. Magnetisirungsconstante eines isotropen Körpers, k Helmholtz'sche Constante, $1/A = \mathfrak{B}_0 \sqrt{1 + 4\pi\vartheta_0}\sqrt{1 + 4\pi\varepsilon_0}$, worin $\mathfrak{B}_0$ die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum, ϑ_0, ε_0 die Aetherconstanten bedeuten. Bezeichnen wir endlich φ' das electrostatische Gesammtpotential und setzen $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ von v. Helmholtz gleich Null. Wenn $\varkappa'$ von Null verschieden ist, so denken wir uns φ' aus zwei Theilen f' und $\mathfrak{f}'$ zusammengesetzt. Der erste Theil ist das Potential der dielectrischen Polarisation, mit $\mathfrak{x}'$, $\mathfrak{y}'$, $\mathfrak{z}'$ durch die bekannten Beziehungen

$$\frac{\partial \mathfrak{x}'}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{y}'}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{z}'}{\partial z} = \frac{1}{4\pi}\Delta f'$$

$$a(\mathfrak{x}' - \mathfrak{x}_1') + b(\mathfrak{y}' - \mathfrak{y}_1') + c(\mathfrak{z}' - \mathfrak{z}_1') = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial f'}{\partial n} - \frac{\partial f_1'}{\partial n}\right)$$

1) O. Tumlirz, Die electrom. Lichttheorie, Leipzig, 1883.

Digitized by Google

verbunden, worin a, b, c die Richtungscosinus der Normale n zur Grenzfläche von zwei verschiedenen Medien bedeuten, und der Index $_1$ die Grössen unterscheidet, welche sich auf diese beiden Medien beziehen. Der zweite Theil von φ' ist durch p', q', r' verursacht; in der That sind offenbar $-(\partial p'/\partial x + \partial q'/\partial y + \partial r'/\partial z)$ resp. $-a(p'-p_1') - b(q'-q_1') - c(r'-r_1')$ die Differentialquotienten nach der Zeit einer Raum resp. Flächendichtigkeit der Electricität; ist nun f' Potential dieser Electricitätsvertheilung, so haben wir unmittelbar

$$\frac{\partial p'}{\partial x} + \frac{\partial q'}{\partial y} + \frac{\partial r'}{\partial z} = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\Delta f'$$

$$a(p'-p_1') + b(q'-q_1') + c(r'-r_1') = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial f'}{\partial n} - \frac{\partial f_1'}{\partial n}\right)$$

woraus folgt, da

$$u' = \frac{\partial \xi'}{\partial t} + p',\ v' = \frac{\partial \eta'}{\partial t} + q',\ w' = \frac{\partial \zeta'}{\partial t} + r',\ f' + f' = \varphi'$$

ist,

$$\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\Delta\varphi'$$

$$a(u'-u_1') + b(v'-v_1') + c(w'-w_1') = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial n} - \frac{\partial \varphi'}{\partial n}\right).$$

Ferner sind $-\partial\varphi'/\partial x$, $-\partial\varphi'/\partial y$, $-\partial\varphi'/\partial z$ Componenten der electrostatischen Gesammtkraft.

2. Bei v. Helmholtz sind $\mathfrak{x}', \ldots W'$ electrostatisch, $\lambda', \ldots N'$ electromagnetisch in C. G. S. gemessen; für die Einheit der Electricitäts- resp. Magnetismusmenge wird dabei diejenige Menge ausgewählt, die *in einem electrisch* resp. *magnetisch unpolarisirbaren Raum* auf die gleiche Menge in 1 cm Entfernung mit der Krafteinheit wirkt.

Wir wollen nun diese Einheiten etwas anders definiren, und zwar für die Electricitäts- resp. Magnetismuseinheit diejenige Menge nehmen, die *im freien Aether* auf die gleiche Menge in 1 cm Entfernung mit der Krafteinheit wirkt. Diese neuen Einheiten sind $\sqrt{1+4\pi\varepsilon_0}$ resp. $\sqrt{1+4\pi\vartheta_0}$ mal grösser als die früheren. Bezeichnen wir mit $\mathfrak{x}, \ldots N$ die Werthe von $\mathfrak{x}', \ldots N'$ in den neuen Einheiten ausgedrückt, so lässt sich leicht berechnen

Digitized by Google

$$\mathfrak{x}' = \mathfrak{x}\sqrt{1+4\pi\varepsilon_0} \text{ etc.} \qquad P' = \frac{P}{\sqrt{1+4\pi\varepsilon_0}} \text{ etc.}$$

$$u' = u\sqrt{1+4\pi\varepsilon_0} \text{ etc.} \qquad \varkappa' = \frac{\varkappa}{\sqrt{1+4\pi\varepsilon_0}} \qquad \varphi' = \frac{\varphi}{\sqrt{1+4\pi\varepsilon_0}}$$

$$\mathfrak{U}' = \mathfrak{U}\sqrt{1+4\pi\varepsilon_0} \text{ etc.}$$

$$\lambda' = \lambda\sqrt{1+4\pi\vartheta_0} \text{ etc.} \qquad L' = \frac{L}{\sqrt{1+4\pi\vartheta_0}} \text{ etc.}$$

$$\mathfrak{Q}' = \mathfrak{Q}\sqrt{1+4\pi\vartheta_0} \qquad \chi' = \frac{\chi}{\sqrt{1+4\pi\vartheta_0}}.$$

Dann gehen die Gleichungen der v. Helmholtz'schen Electrodynamik in die folgenden über:

$$(1) \qquad \mathfrak{x} = \frac{D}{4\pi}P, \qquad \mathfrak{y} = \frac{D}{4\pi}Q, \qquad \mathfrak{z} = \frac{D}{4\pi}R.$$

$$(2) \qquad p = \frac{P}{\varkappa}, \qquad q = \frac{Q}{\varkappa}, \qquad r = \frac{R}{\varkappa}.$$

$$(3) \qquad u = \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + p, \qquad v = \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial t} + q, \qquad w = \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t} + r.$$

$$(4) \qquad \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial z} = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\Delta f.$$

$$(5) \quad a(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_1) + b(\mathfrak{y}-\mathfrak{y}_1) + c(\mathfrak{z}-\mathfrak{z}_1) = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\partial f}{\partial n} - \frac{\partial f_1}{\partial n}\right).$$

$$(6) \qquad \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial t}\Delta \mathfrak{f}.$$

$$(7) \quad a(p-p_1) + b(q-q_1) + c(r-r_1) = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial n} - \frac{\partial \mathfrak{f}_1}{\partial n}\right).$$

$$(8) \qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial t}\Delta\varphi.$$

$$(9) \quad a(u-u_1) + b(v-v_1) + c(r-r_1) = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial n}\right).$$

$$(10) \qquad \begin{cases} \Delta \mathrm{U} = \dfrac{1-k}{1+4\pi\varepsilon_0}\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial t} - 4\pi u, \\ \Delta \mathrm{V} = \dfrac{1-k}{1+4\pi\varepsilon_0}\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial t} - 4\pi v, \\ \Delta \mathrm{W} = \dfrac{1-k}{1+4\pi\varepsilon_0}\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial z\,\partial t} - 4\pi w. \end{cases}$$

$$(11) \qquad \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} = -\frac{k}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial\varphi}{\partial t}.$$

Digitized by Google

$$(12)\quad \begin{cases} \lambda = \dfrac{\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\left(\mathfrak{L} - \dfrac{\partial\chi}{\partial x}\right), \quad \mu = \dfrac{\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\left(\mathfrak{M} - \dfrac{\partial\chi}{\partial y}\right) \\ \nu = \dfrac{\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\left(\mathfrak{N} - \dfrac{\partial\chi}{\partial z}\right). \end{cases}$$

$$(13)\quad \frac{\partial\lambda}{\partial x} + \frac{\partial\mu}{\partial y} + \frac{\partial\nu}{\partial z} = 0.$$

$$(14)\quad \Delta\chi = 0.$$

$$(15)\quad a(\lambda-\lambda_1) + b(\mu-\mu_1) + c(\nu-\nu_1) = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\left(\frac{\partial\chi}{\partial n} - \frac{\partial\chi_1}{\partial n}\right).$$

$$(16)\quad \Delta L = -4\pi\lambda, \quad \Delta M = -4\pi\mu, \quad \Delta N = -4\pi\nu.$$

$$(17)\quad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = -\frac{\chi}{1+4\pi\vartheta_0}.$$

$$(18)\quad \begin{cases} \mathfrak{L} = \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0}\left(\dfrac{\partial W}{\partial y} - \dfrac{\partial V}{\partial z}\right), \quad \mathfrak{M} = \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0}\left(\dfrac{\partial U}{\partial z} - \dfrac{\partial W}{\partial x}\right), \\ \mathfrak{N} = \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0}\left(\dfrac{\partial V}{\partial x} - \dfrac{\partial U}{\partial y}\right). \end{cases}$$

$$(19)\quad \begin{cases} P = -\dfrac{\partial\varphi}{\partial x} - \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\dfrac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial U}{\partial t} + \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0}\dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{\partial M}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial y}\right), \\ Q = -\dfrac{\partial\varphi}{\partial y} - \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\dfrac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial V}{\partial t} + \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0}\dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{\partial N}{\partial x} - \dfrac{\partial L}{\partial z}\right), \\ R = -\dfrac{\partial\varphi}{\partial z} - \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\dfrac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial W}{\partial t} + \dfrac{1}{\mathfrak{B}_0}\dfrac{\partial}{\partial t}\left(\dfrac{\partial L}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial x}\right). \end{cases}$$

$$(20)\quad D = \frac{4\varepsilon\pi}{1+4\pi\varepsilon_0}.$$

Dabei ist angenommen, dass alle Functionen überall endlich sind und in der Unendlichkeit verschwinden; ferner müssen U, V, W und ihre ersten Derivirten, ebenso L, M, N und ihre ersten Derivirten, f, $\mathfrak{f}$, φ und χ sich überall continuirlich ändern. Daraus folgt auch die Continuität von $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ nnd $P + \partial\varphi/\partial x$, $Q + \partial\varphi/\partial y$, $R + \partial\varphi/\partial z$. Die Richtungen der x-, y-, z-Axen sind so ausgewählt, dass man z. B. von der $+x$- zur $+y$-Axe durch Drehen um einen rechten Winkel im Sinne des Uhrzeigers übergeht, für das Auge, das sich auf $+z$ befindet.

3. Aus den Gleichungen (16) leiten wir nun leicht mit Hülfe (12) und (18) ab,

Digitized by Google

$$\Delta\left(\frac{\partial M}{\partial z}-\frac{\partial N}{\partial y}\right)=-4\pi\left(\frac{\partial \mu}{\partial z}-\frac{\partial \nu}{\partial y}\right)=-\frac{4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\left(\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial z}-\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial y}\right)$$
$$=-\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\frac{4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\left\{\Delta \mathrm{U}-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}+\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y}+\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z}\right)\right\}$$

und analoge Ausdrücke für $\Delta(\partial N/\partial x-\partial L/\partial z)$ und $\Delta(\partial L/\partial y-\partial M/\partial x)$.

Setzt man weiter

$$\text{(21)}\qquad \mathrm{U}=U+\frac{\partial \Phi}{\partial x},\quad \mathrm{V}=V+\frac{\partial \Phi}{\partial y},\quad \mathrm{W}=W+\frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

$$\text{(22)}\qquad \frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}=0,$$

so folgt aus (11)

$$\text{(23)}\qquad \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}+\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y}+\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z}=\Delta\,\Phi=-\frac{k}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

und

$$\Delta\left(\frac{\partial M}{\partial z}-\frac{\partial N}{\partial y}\right)=-\frac{4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\Delta U$$
$$\Delta\left(\frac{\partial N}{\partial x}-\frac{\partial L}{\partial z}\right)=-\frac{4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\Delta V$$
$$\Delta\left(\frac{\partial L}{\partial y}-\frac{\partial M}{\partial x}\right)=-\frac{4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\Delta W;$$

die Integration dieser Gleichungen führt zu den Beziehungen

$$\frac{\partial M}{\partial z}-\frac{\partial N}{\partial y}=-\frac{4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}U-\frac{\partial \Psi}{\partial x}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\frac{1}{1+4\pi\vartheta_0}$$
$$\frac{\partial N}{\partial x}-\frac{\partial L}{\partial z}=-\frac{4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}V-\frac{\partial \Psi}{\partial y}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\frac{1}{1+4\pi\vartheta_0}$$
$$\frac{\partial L}{\partial y}-\frac{\partial M}{\partial x}=-\frac{4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}W-\frac{\partial \Psi}{\partial z}\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\frac{1}{1+4\pi\vartheta_0},$$

worin Ψ der Gleichung $\Delta\Psi=0$ genügt und eine später näher zu bestimmende Function darstellt.

Jetzt gehen die Gleichungen (19) in

$$\text{(24)}\begin{cases} P=-\dfrac{\partial \varphi}{\partial x}-\dfrac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\dfrac{1+4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial U}{\partial t}-\dfrac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\dfrac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial^2}{\partial t\,\partial x}(\Phi+\Psi) \\ Q=-\dfrac{\partial \varphi}{\partial y}-\dfrac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\dfrac{1+4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial V}{\partial t}-\dfrac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\dfrac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial^2}{\partial t\,\partial y}(\Phi+\Psi) \\ R=-\dfrac{\partial \varphi}{\partial z}-\dfrac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\dfrac{1+4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial W}{\partial t}-\dfrac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\dfrac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\dfrac{\partial^2}{\partial t\,\partial z}(\Phi+\Psi). \end{cases}$$

über, und

Digitized by Google

$$(25)\qquad \begin{cases} 4\pi\vartheta\, U + \dfrac{\partial\,\Psi}{\partial x} \\ 4\pi\vartheta\, V + \dfrac{\partial\,\Psi}{\partial y} \\ 4\pi\vartheta\, W + \dfrac{\partial\,\Psi}{\partial z} \end{cases}$$

müssen continuirlich sein.

4. Differentiren wir die Gleichungen (24) resp. nach x, y, z und addiren sie, so folgt, wenn man (22) und (23) in Betracht zieht,

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} = -\Delta\varphi + A^2 k \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2};$$

in derselben Weise aus (1), (2), (3) berechnen wir

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \left(\frac{D}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\varkappa}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}\right)$$
$$= \frac{1}{4\pi}\,\frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\,\frac{\partial}{\partial t}\,\Delta\varphi,$$

woraus nach der Elimination von $\partial P/\partial x + \partial Q/\partial y + \partial R/\partial z$ folgt

$$(26)\qquad \frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial t}\Delta\varphi = \left(D\frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa}\right)\left(-\Delta\varphi + A^2 k\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}\right).$$

Damit ist φ bestimmt; setzt man weiter Φ aus zwei Theilen Φ', Φ'' zusammen, dessen Φ' der Laplace'schen Gleichung

$$(27)\qquad \Delta\Phi' = 0$$

genügt, so schliessen wir aus (23) das Φ'' auch der Gleichung (26) genügt, also ist

$$(28)\qquad \frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial t}\Delta\Phi'' = \left(D\frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa}\right)\left(-\Delta\Phi'' + A^2 k\frac{\partial^2\Phi''}{\partial t^2}\right).$$

Endlich kann man u, v, w in (10) durch P, Q, R, und dann durch (24) ersetzen. Da nun aber aus (10) und (11) unmittelbar folgt

$$\Delta U = \frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial t} - 4\pi u$$
$$\Delta V = \frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial t} - 4\pi v$$
$$\Delta W = \frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial^2\varphi}{\partial z\,\partial t} - 4\pi w$$

und U, V, W resp. φ und Φ'' resp. Φ' und Ψ durch verschiedene Differentialgleichungen bestimmt sind, so schliessen wir

Digitized by Google

$$(29)\quad \frac{1}{1+4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial\varphi}{\partial t}=\left(D\frac{\partial}{\partial t}+\frac{4\pi}{\varkappa}\right)\left(-\varphi-\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\frac{\partial\Phi''}{\partial t}\right)=0.$$

$$(30)\qquad \Phi'+\Psi'=0.$$

und

$$\Delta U=\left(D\frac{\partial}{\partial t}+\frac{4\pi}{\varkappa}\right)\frac{M}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial U}{\partial t}$$

$$\Delta V=\left(D\frac{\partial}{\partial t}+\frac{4\pi}{\varkappa}\right)\frac{M}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial V}{\partial t}$$

$$\Delta W=\left(D\frac{\partial}{\partial t}+\frac{4\pi}{\varkappa}\right)\frac{M}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial W}{\partial t}$$

oder

$$(31)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 U}{\partial t^2}=\dfrac{\mathfrak{B}_0^2}{DM}\Delta U-\dfrac{4\pi M}{\varkappa D}\dfrac{\partial U}{\partial t} \\ \dfrac{\partial^2 V}{\partial t^2}=\dfrac{\mathfrak{B}_0^2}{DM}\Delta V-\dfrac{4\pi M}{\varkappa D}\dfrac{\partial V}{\partial t} \\ \dfrac{\partial^2 W}{\partial t^2}-\dfrac{\mathfrak{B}_0^2}{DM}\Delta W-\dfrac{4\pi M}{\varkappa D}\dfrac{\partial W}{\partial t}. \end{cases}$$

$$\frac{1+4\pi\vartheta}{1+4\pi\vartheta_0}=M.$$

Aus (22) und (31) ist leicht zu ersehen, dass U, V, W die electrischen Transversalschwingungen darstellen; dieselben wollen wir mit den Lichtschwingungen identificiren.

5. Es lässt sich nun zeigen, dass bei den Lichtschwingungen immer $M=1$, also $\vartheta=\vartheta_0$ sein muss.

In der That, aus (31) ist zu schliessen, dass $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ durch ganz analoge Differentialgleichungen bestimmt sind, indem χ die Schwingungen von unendlicher Geschwindigkeit darstellt; dann folgt aus (16), dass entweder L, M, N unendlich, oder $\chi=0$ sein muss. Da aber L, M, N jede als Potential einer stetigen Massenvertheilung gegeben ist, sodass z. B.

$$L=\iiint\frac{\lambda\,d\xi\,d\eta\,d\zeta}{r}$$

beträgt, so sind L, M, N überall endlich. Also haben wir

$$(32)\qquad \chi=0,$$

ferner aus (17)

$$(33)\qquad \frac{\partial L}{\partial x}+\frac{\partial M}{\partial y}+\frac{\partial N}{\partial z}=0$$

und aus den Gleichungen (12) und (15) leiten wir ab

Digitized by Google

$$a(\lambda - \lambda_1) + b(\mu - \mu_1) + c(\nu - \nu_1) = 0,$$
$$a(\vartheta\lambda - \vartheta_1\lambda_1) + b(\vartheta\mu - \vartheta_1\mu_1) + c(\vartheta\nu_1 - \vartheta\nu_1) = 0,$$

woraus folgt

$$\text{(34)} \qquad \begin{cases} \vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_0, \\ M = 1. \end{cases}$$

Es werden also bei den Lichtschwingungen die Körper, auch solche wie Eisen, so gut wie gar nicht magnetisirt. Diese merkenswerthe Folgerung der Theorie steht bekanntlich mit den Versuchsergebnissen im vollkommenen Einklang.[1]) Bei den Untersuchungen über die electrische Lichttheorie braucht man gewöhnlich $\vartheta = \vartheta_0$ zur Vereinfachung der Formel zu setzen.[2])

Aus der Beziehung (34) folgt, dass λ, μ, ν selbst überall continuirlich sind. Wollte man $\vartheta_0 = \infty$ setzen, so würden aus der Continuität der Ausdrücke (25) die unendlichen Werthe von Φ, oder die Continuität von U, V, W folgen, was Beides unmöglich ist. Im Gegensatz führt die Annahme $\vartheta_0 = 0$ zu keinen Widersprüchen, obgleich wir das zu thun in keiner Weise genöthigt sind.

6. Wie bekannt ist $4\pi\varepsilon_0$ gross gegen die Einheit. Wir wollen nun in Weiterem immer die Glieder mit $1/(1 + 4\pi\varepsilon_0)$ womöglich vernachlässigen. Dann bedeutet D die Dielectricitätsconstante des Mediums und verschwinden die rechten Seiten der Gleichungen (4), (6), (8), (9), indem dieselben in den Gleichungen (5) und (7) immer bestehen bleiben. In der That, wären $\partial\varphi/\partial x$, . . . gross wie $1 + 4\pi\varepsilon_0$, so würde dasselbe auch mit P, . . . der Fall; es müssen aber P, . . . auch dann endlich bleiben, wenn $\varepsilon_0 = \infty$ ist. Daraus folgt, dass φ immer endlich ist, nicht aber f und $\mathfrak{f}$ abgesondert, obgleich Δf und $\Delta\mathfrak{f}$ auch endlich bleiben. Offenbar sind f und $\mathfrak{f}$ durch die Gleichungen

$$\frac{1}{1 + 4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t}\iint\frac{a(\xi - \xi_1) + b(\eta - \eta_1) + c(\zeta - \zeta_1)}{r}\,ds$$
$$\frac{1}{1 + 4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial t} = -\iint\frac{a(p - p_1) + b(q - q_1) + c(r - r_1)}{r}\,ds$$

1) Vgl. Sissingh, Wied. Ann. **42.** p. 134. 1891.
2) Vgl. z. B. Lorentz, l. c.

gegeben, worin ds ein Element der Grenzfläche bedeutet, und können $a(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_1)+b(\mathfrak{y}-\mathfrak{y}_1)+c(\mathfrak{z}-\mathfrak{z}_1)$ und $a(p-p_1)+b(q-q_1)+c(r-r_1)$ nicht zusammen verschwinden, wenn $a(u-u_1)+b(v-v_1)+c(w-w_1)=0$ ist. Es müssen also f und $\mathfrak{f}$ selbst gross wie $1+4\pi\varepsilon_0$ sein. In den Dielectricen ist $\varkappa=\varkappa$ zu setzen; dann verschwindet $\mathfrak{f}$, weil p, q, r selbst Null werden. Auch ist dann $a(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_1)+b(\mathfrak{y}-\mathfrak{y}_1)+c(\mathfrak{z}-\mathfrak{z}_1)=0$, obgleich f nicht verschwindet. [1])

7. Nun gehen unsere Gleichungen (26) und (28) einfach in

$$\Delta\varphi=0, \qquad \Delta\Phi''=0 \tag{35}$$

über und die Gleichungen (29), (30) lassen sich in eine Gleichung verbinden, die lautet

$$\varphi+\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{1}{1+4\pi\vartheta_0}\frac{\partial}{\partial t}(\Phi+\Psi)=0.$$

Setzen wir endlich

$$\Phi+\Psi=(1+4\pi\vartheta_0)\,\Phi,$$

so folgt

$$\varphi+\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial\Phi}{\partial t}=0,$$

und die Continuität der Ausdrücke (25) (bei $\vartheta=\vartheta_0$) fällt mit der Continuität von U, V, W zusammen.

Die Gleichung (24) lautet dann

$$\left\{\begin{aligned} P&=-\frac{\partial\varphi}{\partial x}-\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial t}=-\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial U}{\partial t}\\ Q&=-\frac{\partial\varphi}{\partial y}-\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial t}=-\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial V}{\partial t}\\ R&=-\frac{\partial\varphi}{\partial z}-\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial t}=-\frac{1}{\mathfrak{B}_0^2}\frac{\partial W}{\partial t}. \end{aligned}\right. \tag{37}$$

Da φ continuirlich ist, so ist das auch mit Φ der Fall.

---

1) Vgl. H. Poincaré, Electricité et Optique **2.** Paris 1890. Auf den p. 56, 65 ff. ist offenbar λ mit unseren $1/1+4\pi\varepsilon_0$ identisch, obgleich in der Abhandlung selbst der physikalische Sinn von λ nicht ganz klar ist.

Digitized by Google

Reflexion und Brechung.

8. Es sei nun die Grenzfläche eines isotropen durchsichtigen Körpers (D, $\varkappa = \infty$) und eines isotropen Leiters (D_1, $\varkappa_1$) für die yz-Ebene genommen; liegt das zweite Medium *unten* und richten wir die x-Axe nach *oben*, die y-Axe nach *links*, die z-Axe *rückwärts*, so stimmen diese Axenrichtungen mit dem in § 2 gesagten zusammen; wählen wir ferner die xy-Ebene für die Einfallsebene, in welcher sich im ersten Medium eine ebene geradlinig polarisirte Transversalwelle von der Periode T fortpflanzt; die Normale dieser Welle bilde mit der positiven x-Axenrichtung den Winkel ψ.

Dann kann man für diese einfallende Welle setzen

$$(38)\quad \left\{\begin{array}{c} U = S\sin\psi\sin\omega\, e^{i\Theta}, \qquad V = -S\cos\psi\sin\omega\, e^{i\Theta}, \\ W = S\cos\omega\, e^{i\Theta} \\ \Theta = 2\pi\left(\dfrac{x\cos\psi + y\sin\psi}{\mathrm{L}} - \dfrac{t}{T}\right) \\ \varphi = 0, \quad \Phi = 0, \end{array}\right.$$

worin $\mathrm{L} = \mathfrak{V}\,T$ die Wellenlänge, $\mathfrak{V}$ die Geschwindigkeit, ω den Schwingungsazimuth bedeuten.

Für die reflectirte Welle ist ebenso

$$(39)\quad \left\{\begin{array}{c} U_r = S_r\sin\psi_r\sin\omega_r\, e^{i\Theta_r}, \qquad V_r = -S_r\cos\psi_r\sin\omega_r\, e^{i\Theta_r}, \\ W_r = S_r\cos\omega_r\, e^{i\Theta_r} \\ \Theta_r = 2\pi\left(\dfrac{x\cos\psi_r + y\sin\psi_r}{\mathrm{L}} - \dfrac{t}{T}\right) \end{array}\right.$$

und für die gebrochene Welle

$$(40)\quad \left\{\begin{array}{c} U_1 = S_1\sin\psi_1\sin\omega_1\, e^{i\Theta_1}, \qquad V_1 = -S_1\cos\psi_1\sin\omega_1\, e^{i\Theta_1}, \\ W_1 = S_1\cos\omega_1\, e^{i\Theta_1} \\ \Theta_1 = 2\pi\left(\dfrac{x\cos\psi_1 + y\sin\psi_1}{\mathrm{L}_1} - \dfrac{t}{T}\right). \end{array}\right.$$

Dabei müssen U_1, V_1, W_1 den Gleichungen (31) Genüge leisten, wenn man darin $M = 1$, $\mathfrak{V}_0^2 / D_1 = \mathfrak{V}_1^2$ setzt; U, V, W und U_r, V_r, W_r genügen auch denselben Gleichungen, nur müssen wir jetzt darin $\varkappa = \infty$ und $\mathfrak{V}_0^2 / D = \mathfrak{V}$ annehmen.

Digitized by Google

Den Bedingungen

$$\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}=0, \quad \frac{\partial U_r}{\partial x}+\frac{\partial V_r}{\partial y}+\frac{\partial W_r}{\partial z}=0,$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial x}+\frac{\partial V_1}{\partial y}+\frac{\partial W_1}{\partial z}=0$$

ist offenbar identisch genügt. Ferner folgt aus (31)

$$\frac{L^2}{L_1^2}=\frac{D_1}{D}+i\frac{2T}{\varkappa_1}.$$

9. Wir könnnn nicht Φ_r resp. Φ_1 gleich Null setzen; da aber diese Functionen den Laplace'schen Gleichungen

$$\Delta\Phi_r=0, \quad \Delta\Phi_1=0$$

genügen, so setzen wir

$$\Phi_r=i\mathfrak{D}_r e^{i\Psi_r}, \quad \Phi_1=i\mathfrak{D}_1 e^{i\Psi_1}$$

$$\Psi_r=2\pi\left(\frac{x\cos\theta_r+y\sin\theta_r}{l_r}-\frac{t}{T}\right), \quad \Psi_1=2\pi\left(\frac{x\cos\theta_1+y\sin\theta_1}{l_1}-\frac{t}{T}\right)$$

$$l_r=l_1=\infty.$$

Die Grenzbedingungen fordern nun ohne weiteres

$$(42) \qquad \frac{\sin\psi}{L}=\frac{\sin\psi_r}{L_r}=\frac{\sin\psi_1}{L_1}=\frac{\sin\theta_r}{l_r}=\frac{\sin\theta_1}{l_1},$$

woraus folgt:

$$\psi_r=\pi-\psi, \quad \frac{\cos\theta_r}{l_r}=+i\frac{\sin\psi}{L}, \quad \frac{\cos\theta_1}{l_1}=-i\frac{\sin\psi}{L}.$$

Es bleibt uns also S_r, S_1, ω_r, ω_1, $\mathfrak{D}_r$, $\mathfrak{D}_1$ zu bestimmen übrig. Dazu müssen die 13 Continuitätsgleichungen dienen; es sind nämlich für $x=0$ U, V, W, ihre ersten Derivirten und Φ continuirlich.

Nun sind $\partial U/\partial z$, $\partial V/\partial z$, $\partial W/\partial z$ identisch Null; die Continuität von $\partial U/\partial y$, $\partial V/\partial y$, $\partial W/\partial y$ ist mit der Continuität von U, V, W infolge der Beziehungen (42) gleichbedeutend; ebenso ist die Continuität von $\partial U/\partial x$ mit derselben von V infolge der Gleichung (22) identisch. Es bleiben uns somit nur die folgenden sechs Grenzbedingungen: für $x=0$

$$U+U_r=U_1; \quad V+V_r=V_1; \quad W+W_r=W_1; \quad \Phi_r=\Phi_1$$

$$\frac{\partial V}{\partial x}+\frac{\partial V_r}{\partial x}=\frac{\partial V_1}{\partial x}, \quad \frac{\partial W}{\partial x}+\frac{\partial W_r}{\partial x}=\frac{\partial W_1}{\partial x}.$$

Digitized by Google

10. Die Substitution ergibt nun nach leichten Vereinfachungen

$$(S\sin\omega + S_r\sin\omega_r)\sin\psi = S_1\sin\psi_1\sin\omega_1 + 4\pi i\mathfrak{D}_r\frac{\sin\psi}{L}$$

$$(S\sin\omega - S_r\sin\omega_r)\cos\psi = S_1\cos\psi_1\sin\omega_1$$

$$S\cos\omega + S_r\cos\omega_r = S_1\cos\omega_1$$

$$(S\sin\omega + S_r\sin\omega_r)\frac{\cos^2\psi}{L} = S_1\sin\omega_1\frac{\cos^2\psi_1}{L_1} - 4\pi i\mathfrak{D}_r\frac{\sin^2\psi}{L}$$

$$(S\cos\omega - S_r\cos\omega_r)\frac{\cos\psi}{L} = S_1\cos\omega_1\frac{\cos\psi_1}{L_1}$$

$$\mathfrak{D}_r = \mathfrak{D}_1,$$

woraus nach der Elimination von $\mathfrak{D}_r$ folgt

$$S\sin\omega + S_r\sin\omega_r = S_1\sin\omega_1\frac{\sin\psi}{\sin\psi_1}$$

$$S\sin\omega - S_r\sin\omega_r = S_1\sin\omega_1\frac{\cos\psi}{\cos\psi_1}$$

$$S\cos\omega + S_r\cos\omega_r = S_1\cos\omega_1$$

$$S\cos\omega - S_r\cos\omega_r = S_1\cos\omega_1\frac{\cos\psi_1\sin\psi}{\cos\psi\sin\psi_1}$$

und endlich

$$(43)\qquad \begin{cases} S_r\sin\omega_r = S\sin\omega\,\dfrac{\operatorname{tg}(\psi-\psi_1)}{\operatorname{tg}(\psi+\psi_1)}; \\ S_1\sin\omega_1 = S\sin\omega\,\dfrac{2\sin\psi_1\cos\psi}{\sin(\psi+\psi_1)\cos(\psi-\psi_1)}. \\ S_r\cos\omega_r = S\cos\omega\,\dfrac{\sin(\psi_1-\psi)}{\sin(\psi+\psi_1)}; \\ S_1\cos\omega_1 = S\cos\omega\,\dfrac{2\sin\psi_1\cos\psi}{\sin(\psi+\psi_1)}. \end{cases}$$

Für reelles ψ_1, d. h. im Falle von zwei durchsichtigen Medien ($\varkappa_1 = \infty$, L_1 reell), sind das die Fresnel'schen Formeln der Reflexion und Brechung des Lichtes; bei endlichem $\varkappa_1$ (L_1, ψ_1 complex) sind ω_r, ω_1 complex und wir bekommen die Cauchy'schen Formeln der metallischen Reflexion, wenn wir das Reelle vom Imaginären trennen. [1])

Somit sind alle Grenzbedingungen für U, V, W, φ, also auch für $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, λ, μ, ν und u erfüllt. Es bleibt uns noch die L, M, N zu untersuchen.

1) Vgl. Eisenlohr, Pogg. Ann. **104.** p. 346. 1858.

Digitized by Google

11. Wir setzen

$$L = L' + L'', \quad M = M' + M'', \quad N = N' + N''',$$

worin

$$\Delta L' = 0, \quad \Delta M' = 0, \quad \Delta N' = 0$$

ist, und bekommen infolge der Gleichungen (16)

$$\Delta L'' = -4\pi\lambda, \quad \Delta M'' = -4\pi\mu, \quad \Delta N'' = -4\pi\nu.$$

Was nun die einfallende Welle anbetrifft, so können wir dem Früheren analog für dieselbe $L' = M' = N' = 0$ setzen. Dann bleiben uns noch L_r', M_r', N_r' und L_1', M_1', N_1'; dabei ergeben die Gleichungen (17), dass

$$(44) \qquad \frac{\partial L_r'}{\partial x} + \frac{\partial M_r'}{\partial y} + \frac{\partial N_r'}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial L_1'}{\partial x} + \frac{\partial M_1'}{\partial y} + \frac{\partial N_1'}{\partial z} = 0.$$

ist. Wir berechnen nun leicht

$$L = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\lambda, \qquad M = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\mu, \qquad N = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\nu,$$

$$L_r = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\lambda_r + L_r', \quad M_r = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\mu_r + M_r', \quad N_r = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\nu_r + N_r'$$

$$L_1 = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\lambda_1 + L_1', \quad M_1 = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\mu_1 + M_1', \quad N_1 = \frac{\mathfrak{L}^2}{\pi}\nu_1 + N_1'$$

und zur Bestimmung von 6 Unbekannten, d. h. L_r', M_r', N_r', L_1', M_1', N_1' haben wir die Continuitätsgleichungen

$$(45) \quad \begin{cases} L + L_r = L_1, \quad M + M_r = M_1, \quad N + N_r = N_1 \\ \dfrac{\partial M}{\partial x} + \dfrac{\partial M_r}{\partial x} = \dfrac{\partial M_1}{\partial x}, \quad \dfrac{\partial N}{\partial x} + \dfrac{\partial N_r}{\partial x} = \dfrac{\partial N_1}{\partial x} \end{cases}$$

und noch zwei Gleichungen (44), im ganzen also sieben Gleichungen, da die Continuitätsbedingungen von $\partial L/\partial x$, $\partial L/\partial y$, $\partial M/\partial y$, $\partial N/\partial y$, $\partial L/\partial z$, $\partial M/\partial z$, $\partial N/\partial z$ nichts Neues geben.

Wir können setzen

$$L_r' = i\mathfrak{E}_r^{\,l} e^{i\Psi_r}, \qquad L_1' = i\mathfrak{E}_1^{\,l} e^{i\Psi_1};$$

$$M_r' = i\mathfrak{E}_r^{\,m} e^{i\Psi_r}, \qquad M_1' = i\mathfrak{E}_1^{\,m} e^{i\Psi_1};$$

dann folgt aus den Gleichungen (44)

$$(46) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}^m = -i\mathfrak{E}_r^{\,l} \\ \mathfrak{E}_1^{\,m} = -i\mathfrak{E}_1^{\,l} \end{cases}$$

Digitized by Google

und weiter aus (45) mit Benutzung von (46)

$$\frac{L^2}{\pi}(\overline{\lambda} + \overline{\lambda_r}) - \frac{L_1^2}{\pi}\overline{\lambda_1} = i(\mathfrak{E}_1^{\,l} - \mathfrak{E}_r^{\,l})\, e^{i\overline{\Psi}}$$

$$\frac{L^2}{\pi}(\overline{\mu} + \overline{\mu_r}) - \frac{L_1^2}{\pi}\overline{\mu_1} = -(\mathfrak{E}_r^{\,l} + \mathfrak{E}_1^{\,l})\, e^{i\overline{\Psi}},$$

$$\frac{L^2}{\pi}\left(\overline{\frac{\partial \mu}{\partial x}} + \overline{\frac{\partial \mu_r}{\partial x}}\right) - \frac{L_1^2}{\pi}\overline{\frac{\partial \mu_1}{\partial x}} = -\frac{2\pi \sin\psi}{L}(\mathfrak{E}_1^{\,l} - \mathfrak{E}_r^{\,l})\, e^{i\overline{\Psi}},$$

oder anders nach Elimination von $\mathfrak{E}_1^{\,l} - \mathfrak{E}_r^{\,l}$

$$\frac{L^2}{\pi}(\overline{\mu} + \overline{\mu_r}) - \frac{L_1^2}{\pi}\overline{\mu_1} = -(\mathfrak{E}_r + \mathfrak{E}_1^{\,l})\, e^{i\overline{\Psi}}$$

$$\frac{L^2}{\pi}\left(\overline{\lambda}\,\frac{\sin\psi}{L} - \overline{\mu}\,\frac{\cos\psi}{L}\right) + \frac{L^2}{\pi}\left(\overline{\lambda_r}\,\frac{\sin\psi}{L} + \overline{\mu_r}\,\frac{\cos\psi}{L}\right) = \frac{L_1^2}{\pi}\left(\overline{\lambda_1}\,\frac{\sin\psi_1}{L_1} - \overline{\mu_1}\,\frac{\cos\psi_1}{L_1}\right).$$

Diese letzte Gleichung ist identisch mit der Continuitätsbedingung für W. In der That, lässt sich dieselbe auch so schreiben

$$\frac{L^2}{\pi}\left(\overline{\frac{\partial \lambda}{\partial y} - \frac{\partial \mu}{\partial x}}\right) + \frac{L^2}{\pi}\left(\overline{\frac{\partial \lambda_r}{\partial y} - \frac{\partial \mu_r}{\partial x}}\right) = \frac{L_1^2}{\pi}\left(\overline{\frac{\partial \lambda_1}{\partial y} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x}}\right)$$

oder infolge der Beziehungen (12) und (18)

$$\frac{L^2}{\pi}\overline{\Delta W} + \frac{L^2}{\pi}\Delta\overline{W_r} = \frac{L_1^2}{\pi}\overline{\Delta W_1},$$

woraus folgt

$$\overline{W} + \overline{W_r} = \overline{W_1}.$$

Somit sind von unseren sieben Gleichungen nur *sechs* untereinander verschieden; durch diese sechs Gleichungen werden unsere sechs Unbekannten vollständig und eindeutig bestimmt.

12. Aus dem Gesagten ziehen wir nun folgende Schlüsse:

1. In der electrischen Lichttheorie (nach v. Helmholtz) kann man die Aufgaben der Reflexion und Brechung des Lichtes in isotropen Körpern vollständig lösen; man bekommt die Fresnel'schen resp. die Cauchy'schen Resultate, wenn man $\varepsilon_0 = \infty$, $\vartheta = \vartheta_0$ setzt. Die erste Annahme dient ausschliesslich zur Vereinfachung der Formel, die letzte aber ist eine unmittelbare Folge der allgemeinen Gleichungen, wenn man die periodisch vor sich gehenden electrischen Processe betrachtet.

Digitized by Google

2. In keiner Weise ist φ resp. Φ gleich Null zu setzen. Daher sind alle bisher publicirten Untersuchungen über die electrische Lichttheorie theils unvollständig, theils aber unrichtig.

3. Der Vector U, V, W verhält sich in der electrischen Lichttheorie gerade so, wie die Verschiebung in der Green'schen mechanischen Lichttheorie des incompressiblen Aethers. Bezeichne man mit $\mathfrak{v}$ die unendliche Geschwindigkeit der longitudinalen (richtiger Oberflächen-) Wellen in einem durchsichtigen isotropen Körper, so kann man leicht die Differentialgleichungen für U, V, W ableiten

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = \mathfrak{V}^2 \Delta U + (\mathfrak{v}^2 - \mathfrak{V}^2) \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z}\right)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \mathfrak{V}^2 \Delta V + (\mathfrak{v}^2 - \mathfrak{V}^2) \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z}\right)$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = \mathfrak{V}^2 \Delta W + (\mathfrak{v}^2 - \mathfrak{V}^2) \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z}\right),$$

die mit den Differentialgleichungen für die mechanische Verschiebung identisch sind.

4. In der Theorie von v. Helmholtz besitzt φ auch bei $\varepsilon_0 = \infty$ einen ganz bestimmten physikalischen Sinn; das ist Potential der electrostatischen Ladung, die von der Induction unabhängig ist. Dieses Potential wird gerade compensirt durch das Potential derjenigen Ladung, die durch die Induction verursacht ist, sodass das Gesammtpotential eines isotropen Körpers immer Null ist.

In der Theorie von Maxwell ist durch $\Psi - \partial\chi/\partial t$ eine Function bezeichnet, die eine unserem φ vollkommen analoge Rolle spielt. Nur ist diese Function von rein analytischer Natur; ihre physikalische Bedeutung mag man vielleicht in der periodischen Electrisirung aller Körper bei der Belichtung suchen.

5. Setzt man $\mu = 1$ in den Maxwell'schen Gleichungen und misst man $P, \ldots u, \ldots F, G, H$ electrostatisch, so sind unsere U, V, W bei $\varepsilon_0 = \infty$ mit F', G', H' von Maxwell identisch. Dadurch werden unsere $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ mit den Maxwell'schen α, β, γ zusammenfallen. Die angegebene Lösung der Aufgabe der Reflexion und der Brechung auf der Grenze von zwei isotropen Körpern ist daher für die beiden Theorien giltig.

Digitized by Google

13. Zum Schluss dieses Theiles unserer Untersuchung möchten wir einige Bemerkungen in Betreff der im vorigen Jahre veröffentlichten Abhandlung von Poincaré „Electricité et Optique“ beifügen.

Im zweiten Bande der Abhandlung, der der v. Helmholtz'schen Theorie speciell gewidmet ist, verwirft Hr. Poincaré die Gleichungen, welche bei uns (12) bis (17) bezeichnet sind, und behauptet mit Maxwell zusammen, dass, wenn in einem nicht magnetischen Körper die gesammte electromotorische Inductionskraft durch die Componenten $-\partial F/\partial t$, $-\partial G/\partial t$, $-\partial H/\partial t$ sich darstellen lässt, worin

$$\alpha = \frac{\partial H}{\partial y} - \frac{\partial G}{\partial z}, \quad \beta = \frac{\partial F}{\partial z} - \frac{\partial H}{\partial x}, \quad \gamma = \frac{\partial G}{\partial x} - \frac{\partial F}{\partial y},$$

so müssen in einem magnetischen Medium dieselben $-\partial \mathrm{F}/\partial t$, $-\partial \mathrm{G}/\partial t$, $-\partial \mathrm{H}/\partial t$ betragen und

$$\mu\alpha = \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial y} - \frac{\partial \mathrm{G}}{\partial z}, \quad \mu\beta = \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial z} - \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x}, \quad \mu\gamma = \frac{\partial \mathrm{G}}{\partial x} - \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial y},$$

sein. Das Ableiten dieser Formel, welches auf p. 76—82 ausgeführt ist, scheint uns nur für ein unbegrenztes Medium zu gelten, da der Verfasser überall die Flächenintegrale vernachlässigt. Das aber ist nur in zwei Fällen erlaubt, nämlich wenn man einen unbegrenzten Körper betrachtet, oder wenn man die *Magnetisirung* von zwei Körpern an der Grenze derselben continuirlich annimmt. Die letzte Annahme ist nun mit der Bedingung $\mu = 1$ überall gleichbedeutend.

Maxwell selbst hat diese Formeln ohne Beweise angeführt.[1]) Aus dem Gesagten folgt nun, dass diese Formeln nur für ein unbegrenztes Medium oder für den Fall $\mu = 1$ gelten. Wollen wir also bei den Lichterscheinungen die Maxwell'schen Beziehungen benutzen, so haben wir darin unbedingt $\mu = 1$ zu setzen.

Auf p. 206—219 behauptet weiter Hr. Poincaré, dass jede electrische Bewegung im Innern eines vollkommenen, resp. eines gewöhnlichen Leiters bei sehr schnellen Schwingungen ganz und gar verschwindet. Vom Standpunkte der electrischen Lichttheorie ist das allgemein nicht der Fall, da U, V, W,

1) Vgl. Poincaré, Electr. et Optique **2.** p. 20—21.

Digitized by Google

u, v, w, P, Q, R, $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ etc. bei den electrischen resp. bei den Lichtschwingungen nur geschwächt durch einen Leiter gehen.

In der That, stelle man sich eine ebene metallische Platte vor, auf welche eine ebene Transversalwelle fällt. Es sei die Plattendicke gleich d, die Platte unbegrenzt und von der Luft umgeben. Dann lassen sich die Amplituden und Phasen der durchgegangenen Welle gerade in derselben Weise berechnen, wie das Lord Rayleigh [1]) in der mechanischen Lichttheorie gethan hatte. Eine solche Rechnung durchzuführen bietet uns kein Interesse dar. Wir bemerken nur, dass jeder Vector in der durchgegangenen Welle einen Schwächungsfactor (Absorptionsfactor) besitzt, dessen Werth sich durch den Ausdruck

$$e^{2\pi d \frac{c\,\mathrm{F}\sin(o+s)}{\mathrm{L}}}$$

darstellen lässt, worin L die Wellenlänge in der Luft bedeutet, F und o die sogenannten optischen Constanten des Metalls sind und c, s mit dem Brechungswinkel (an der ersten Grenzebene) ψ_1 durch die Beziehung

$$\cos\psi_1 = c\,e^{is}$$

verbunden sind.

Bezeichne man weiter mit L_1 die Wellenlänge im Metalle und setze

$$\frac{\mathrm{L}^2}{\mathrm{L}_1^2} = \mathrm{F}^2 e^{2io},$$

so folgt aus der Beziehung

$$\frac{\mathrm{L}^2}{\mathrm{L}_1^2} = \frac{D_1}{D} + i\frac{2T}{\varkappa_1 D}$$

einfach

$$\mathrm{F}^2\cos 2o = \frac{D_1}{D}, \qquad \mathrm{F}^2\sin 2o = \frac{2T}{\varkappa_1 D}$$

oder

$$\mathrm{F}^2\cos 2o = D_1, \qquad \mathrm{F}^2\sin 2o = \frac{2T}{\varkappa_1},$$

wenn $D = 1$ ist.

Für normale Incidenz beträgt $\cos\psi_1 = -1$, also $c = -1$, $s = 0$ und unser Factor wird einfach

1) J. W. Strutt, Phil. Mag. (4) **43.** p. 335. 1872.

Digitized by Google

$$e^{-2\pi d \frac{F \sin o}{L}},$$

worin

$$F \sin o = \sqrt{D_1^2 + \left(\frac{2T}{\varkappa_1}\right)^2} - \frac{D_1}{2}$$

ist. Nun wollen wir diesen Factor in zwei Fällen berechnen, nämlich wenn L der *D*-Linie des Spectrums und wenn L der Wellenlänge der electrischen Schwingungen bei den Hertz'schen Versuchen entspricht. Als Metall nehmen wir beispielsweise Zink.

Für den ersten Fall beträgt $F \sin o$ nach Quincke's Beobachtungen 5,48, $L = 0{,}5889 \cdot 10^{-4}$ cm. Daraus folgt

$$e^{2\pi d \frac{F \sin o}{L}} = e^{-5{,}8 \cdot 10^4 \cdot d}.$$

Im zweiten Falle, für die Wellenlänge, welche etwa 10^8 mal grösser ist, kennen wir entweder D_1 noch $1/\varkappa_1$. Nun ist aber für Zink: für *D*-Linie $1/\varkappa_1 = 6{,}58 \cdot \mathfrak{V}_0^2 \cdot 10^{-6}$ und für unendliche Wellenlänge (stationäre Vorgänge) $1/\varkappa_1 = 1{,}9 \cdot \mathfrak{V}_0^2 \cdot 10^{-4}$. Wir schliessen daraus, dass auch unser unbekanntes $1/\varkappa_1$, zwischen $0{,}07 \cdot \mathfrak{V}_0^2 \cdot 10^{-4}$ und $1{,}1 \cdot \mathfrak{V}_0^2 \cdot 10^{-4}$ liegt. Benutzen wir nun den für uns ungünstigen, ersten Werth von $1/\varkappa_1$, so folgt für $L = 0{,}5889 \cdot 10^4$ cm

$$\frac{2T}{\varkappa_1} = 0{,}13 \cdot 0{,}5889 \cdot \mathfrak{V}_0.$$

Diese Zahl ist so gross, dass wir D_1^2 gegen $(2T/\varkappa_1)^2$ auch dann vernachlässigen können, wenn wir für D_1 einen so ungemein grossen Werth wählen, wie z. B. 10^8. In dieser Weise berechnen wir für die Hertz'schen Schwingungen

$$F \sin o = 1{,}1 \cdot 10^9, \quad e^{2\pi d \frac{F \sin o}{L}} = e^{-1{,}1 \cdot 10^5 \cdot d}.$$

Daraus ergibt sich offenbar, dass in beiden Fällen jede Bewegung auf anderer Seite der Platte nur dann verschwindet, wenn die Plattendicke genügend gross im Vergleich mit 10^{-5} cm ist; andernfalls bleibt die Platte für die Schwingungen gewissermaassen durchgänglich.

Bei den Untersuchungen über die Durchsichtigkeit der Metalle für die Lichtstrahlen braucht man gewöhnlich sehr dünne Metallschichten zu nehmen (Dicke von der Ordnung der Lichtwellenlänge); bei den Hertz'schen Schwingungen

Digitized by Google

aber werden Metallplatten nicht viel dünner etwa als 1 mm benutzt: solche Platten sollen für die Strahlen der electrischen Kraft vollkommen undurchgänglich sein, und das thun sie bekanntlich.

Es sind somit alle Beobachtungsergebnisse über den Durchgang der Licht- resp. Electricitätsstrahlen durch die Metallplatten mit den Resultaten der electrischen Lichttheorie im vollkommenen Einklang.

II. Krystallinische Körper.

Allgemeine Gleichungen.

14. Wir beschäftigen uns nur mit jenen Krystallen, die drei Symmetrieaxen besitzen; diese Axen sollen als die Coordinatenaxen x, y, z dienen. Ferner nehmen wir an, dass die Symmetrie in Bezug auf die dielectrische Polarisation mit derselben der „Ohm'schen" Leitung zusammenfällt. Somit sind die lichtabsorbirenden Krystalle des mono- resp. triklinischen Systems aus unserer Untersuchung ausgeschlossen. Endlich setzen wir, ebenso wie im Falle der isotropen Körper, $\varepsilon_0 = \infty$, $\vartheta = \vartheta_0$.

Dann bleiben unsere Gleichungen (3) bis (32), (36) immer gültig, weil dieselben bei $\vartheta = \vartheta_0$ in sich keine Constanten des Mediums enthalten; nur die Gleichungen (1) und (2) müssen anders geschrieben werden.

Es seien nämlich D_x, D_y, D_z die Dielectricitätsconstanten des Mediums $\varkappa_x$, $\varkappa_y$, $\varkappa_z$ die specifischen Widerstände desselben in den Richtungen der Symmetrieaxen x, y, z; dann setzen wir in bekannter Weise

$$\text{(47)} \qquad \mathfrak{x} = \frac{D_x}{4\pi} P, \qquad \mathfrak{y} = \frac{D_y}{4\pi} Q, \qquad \mathfrak{z} = \frac{D_z}{4\pi} R$$

$$\text{(48)} \qquad p = \frac{P}{\varkappa_x}, \qquad q = \frac{Q}{\varkappa_y}, \qquad r = \frac{R}{\varkappa_z},$$

woraus mit Hülfe der Gleichung (3) die symbolischen Beziehungen

$$\text{(49)} \quad \begin{cases} u = \left(\frac{D_x}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\varkappa_x}\right) P, \qquad v = \left(\frac{D_y}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\varkappa_y}\right) Q, \\ w = \left(\frac{D_z}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\varkappa_z}\right) R \end{cases}$$

folgen. Nun lassen sich u, v, w aus den Gleichungen

Digitized by Google

$$\Delta U = -4\pi u, \quad \Delta V = -4\pi v, \quad \Delta W = -4\pi w$$

eliminiren, und wir bekommen

$$(50)\begin{cases} \Delta U = -\left(D_x \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_x}\right) P, \quad \Delta V = =\left(D_y \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_y}\right) Q, \\ \Delta W = -\left(D_z \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_z}\right) R, \end{cases}$$

indem P, Q, R durch (37)

$$(51)\quad \begin{cases} P = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial U}{\partial t} \\ Q = -\frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial V}{\partial t} \\ R = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial W}{\partial t} \end{cases}$$

gegeben sind. Die Elimination von P, Q, R ergibt unmittelbar

$$\Delta U = \left(D_x \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_x}\right)\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial U}{\partial t}\right)$$

$$\Delta V = \left(D_y \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_y}\right)\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial V}{\partial t}\right)$$

$$\Delta W = \left(D_z \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_z}\right)\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial W}{\partial t}\right).$$

Weiter bemerken wir Folgendes. Bei den isotropen Körpern hatten wir $\partial P/\partial x + \partial Q/\partial y + \partial R/\partial z = 0$, woraus $\Delta \varphi = 0$ folgte; jetzt bekommen wir aus (49), indem wir dieselben resp. nach x, y, z differentiren und addiren

$$\left(D_x \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_x}\right)\frac{\partial P}{\partial x} + \left(D_y \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_y}\right)\frac{\partial Q}{\partial y} + \left(D_z \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_z}\right)\frac{\partial R}{\partial z} = 0.$$

Es kann daher $\partial P/\partial x + \partial Q/\partial y + \partial R/\partial z$ nicht mehr Null sein. Daraus schliessen wir, dass in keiner Weise $\Delta \varphi = 0$ zu setzen ist, sodass wir uns φ aus zwei Theilen zusammengesetzt, $\varphi' + \varphi''$, denken müssen, dessen φ' der Laplace'schen Gleichung $\Delta \varphi' = 0$ Genüge leistet.

Da nun U, V, W selbst einer solchen Gleichung nicht genügen, so schliessen wir, dass

$$(52)\qquad \varphi' + \frac{1}{\mathfrak{B}_0^2} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0$$

wird und demgemäss

Digitized by Google

$$\Delta U = \left(D_x \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_x}\right)\left(\frac{\partial \varphi''}{\partial x} + \frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\partial U}{\partial t}\right)$$
$$\Delta V = \left(D_y \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_y}\right)\left(\frac{\partial \varphi''}{\partial y} + \frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\partial V}{\partial t}\right)$$
$$\Delta W = \left(D_z \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_z}\right)\left(\frac{\partial \varphi''}{\partial z} + \frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\partial W}{\partial t}\right),$$

worin φ'' eine Function von derselben Art wie U, V, W bedeutet.

16. Bei den periodischen Vorgängen hängen bekanntlich U, V, W von der Zeit nur in der Weise ab, dass sie den Factor

$$e^{-2\pi i \frac{t}{T}}$$

enthalten, daraus folgt, dass symbolisch

$$D_x \frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi}{\varkappa_x} = D_x \frac{2\pi i}{T} + \frac{4\pi}{\varkappa_x} = -\frac{2\pi i}{T}\left(D_x + i\frac{2T}{\varkappa_x}\right)$$
$$= \left(D_x + i\frac{2T}{\varkappa_x}\right)\frac{\partial}{\partial t}$$

etc. und folglich

$$\Delta U = \left(D_x + i\frac{2T}{\varkappa_x}\right)\left(\frac{\partial^2 \varphi''}{\partial t\,\partial x} + \frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2}\right)$$
$$\Delta V = \left(D_y + i\frac{2T}{\varkappa_y}\right)\left(\frac{\partial^2 \varphi''}{\partial t\,\partial y} + \frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\partial^2 V}{\partial t^2}\right)$$
$$\Delta W = \left(D_z + i\frac{2T}{\varkappa_z}\right)\left(\frac{\partial^2 \varphi''}{\partial t\,\partial z} + \frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\partial^2 W}{\partial t^2}\right),$$

oder wenn wir setzen

$$(53)\quad \frac{\mathfrak{V}_0^2}{D_x + i\frac{2T}{\varkappa_x}} = \mathfrak{V}_x^2, \quad \frac{\mathfrak{V}_0^2}{D_y + i\frac{2T}{\varkappa_y}} = \mathfrak{V}_y^2, \quad \frac{\mathfrak{V}_0^2}{D_z + i\frac{2T}{\varkappa_z}} = \mathfrak{V}_z^2,$$

so folgt

$$(54)\quad \begin{cases} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = \mathfrak{V}_x^2 \Delta U - \mathfrak{V}_0^2 \frac{\partial^2 \varphi''}{\partial t\,\partial x} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \mathfrak{V}_y^2 \Delta V - \mathfrak{V}_0^2 \frac{\partial^2 \varphi''}{\partial t\,\partial y} \\ \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = \mathfrak{V}_z^2 \Delta W - \mathfrak{V}_0^2 \frac{\partial^2 \varphi''}{\partial t\,\partial z}. \end{cases}$$

Durch das Differentiren dieser Gleichung resp. nach x, y, z und Addiren lässt sich φ'' bestimmen und zwar ist

Digitized by Google

$$\mathfrak{V}_0^2 \Delta \frac{\partial \varphi''}{\partial t} = \Delta\left(\mathfrak{V}_x^2 \frac{\partial U}{\partial x} + \mathfrak{V}_y^2 \frac{\partial V}{\partial y} + \mathfrak{V}_z^2 \frac{\partial W}{\partial z}\right)$$

oder

$$\mathfrak{V}_0^2 \frac{\partial \varphi''}{\partial t} = \mathfrak{V}_x^2 \frac{\partial U}{\partial x} + \mathfrak{V}_y^2 \frac{\partial V}{\partial y} + \mathfrak{V}_z^2 \frac{\partial W}{\partial z}, \tag{55}$$

sodass die Gleichungen (53) übergehen in

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = \mathfrak{V}_x^2 \Delta U - \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathfrak{V}_x^2 \frac{\partial U}{\partial x} + \mathfrak{V}_y^2 \frac{\partial V}{\partial y} + \mathfrak{V}_z^2 \frac{\partial W}{\partial z}\right) \\ \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \mathfrak{V}_y^2 \Delta V - \frac{\partial}{\partial y}\left(\mathfrak{V}_x^2 \frac{\partial U}{\partial x} + \mathfrak{V}_y^2 \frac{\partial V}{\partial y} + \mathfrak{V}_z^2 \frac{\partial W}{\partial z}\right) \\ \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = \mathfrak{V}_z^2 \Delta W - \frac{\partial}{\partial z}\left(\mathfrak{V}_x^2 \frac{\partial U}{\partial x} + \mathfrak{V}_y^2 \frac{\partial V}{\partial y} + \mathfrak{V}_z^2 \frac{\partial W}{\partial z}\right). \end{cases} \tag{56}$$

Dabei sind $\mathfrak{V}_x$, $\mathfrak{V}_y$, $\mathfrak{V}_z$ allgemein complex; sie sind reell nur bei $\varkappa_x = \varkappa_y = \varkappa_z = \infty$, was dem Falle eines durchsichtigen Krystalls entspricht; dann bedeuten offenbar $\mathfrak{V}_x$, $\mathfrak{V}_y$, $\mathfrak{V}_z$ die Lichtgeschwindigkeiten in der Richtung der Symmetrieaxen. Natürlich können wir $\mathfrak{V}_x$, $\mathfrak{V}_y$, $\mathfrak{V}_z$ auch dann als die Geschwindigkeiten betrachten, wenn sie complex sind; die abgeleiteten Differentialgleichungen sind daher so gut auf die durchsichtigen, wie auf die leitenden Krystalle anwendbar.

Die Untersuchung der letzten Körperklasse würde uns zu weit führen. Wir behalten daher dieselbe für eine andere Gelegenheit vor und begnügen uns jetzt im weiteren nur mit den durchsichtigen Krystallen.

17. Es sei bezeichnet: α, β, γ die Richtungscosinus der Normale einer ebenen Welle, die sich im Inneren des Krystalls mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{V} = \mathrm{L}/T$ fortpflanzt; S — der Vector mit Componenten U, V, W und a, b, c dessen Richtungscosinus in Bezug auf x-, y-, z-Axen. Dann ist

$$U = a\mathrm{S},\ V = b\mathrm{S},\ W = c\mathrm{S};\ \mathrm{S} = Se^{2\pi i\left(\frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{\mathrm{L}} - \frac{t}{T}\right)} \tag{57}$$

und aus den Gleichungen (55) leiten wir ab

$$\frac{a}{\mathfrak{V}^2 - \mathfrak{V}_x^2} = -\frac{a}{a\alpha\mathfrak{V}_x^2 + b\beta\mathfrak{V}_y^2 + c\gamma\mathfrak{V}_z^2}$$

$$\frac{\beta}{\mathfrak{V}^2 - \mathfrak{V}_y^2} = -\frac{b}{a\alpha\mathfrak{V}_x^2 + b\beta\mathfrak{V}_y^2 + c\gamma\mathfrak{V}_z^2}$$

$$\frac{\gamma}{\mathfrak{V}^2 - \mathfrak{V}_z^2} = -\frac{c}{a\alpha\mathfrak{V}_x^2 + b\beta\mathfrak{V}_y^2 + c\gamma\mathfrak{V}_z^2}$$

$$a\alpha + b\beta + c\gamma = 0$$

Digitized by Google

und weiter

$$\frac{\alpha^2}{\mathfrak{V}^2 - \mathfrak{V}_x^2} + \frac{\beta^2}{\mathfrak{V}^2 - \mathfrak{V}_y^2} + \frac{\gamma^2}{\mathfrak{V}^2 - \mathfrak{V}_z^2} = 0 \tag{58}$$

$$\frac{\alpha}{a}(\mathfrak{V}_y^2 - \mathfrak{V}_z^2) + \frac{\beta}{b}(\mathfrak{V}_z^2 - \mathfrak{V}_x^2) + \frac{\gamma}{c}(\mathfrak{V}_x^2 - \mathfrak{V}_y^2) = 0 \tag{59}$$

$$a^2\mathfrak{V}_x^2 + b^2\mathfrak{V}_y^2 + c^2\mathfrak{V}_z^2 = \mathfrak{V}^2. \tag{60}$$

Das sind die bekannten Gleichungen der gewöhnlichen Lichttheorie. Es fallen die Richtungen von U, V, W, u, v, w, $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ zusammen; $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, λ, μ, ν stehen senkrecht dazu. Die electromotorische Kraft (P, Q, R) liegt in der „Schwingungsebene", mit welcher S und die Wellennormale zusammenfallen; dabei steht P, Q, R senkrecht zum Strahle.

Wenn $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ die Richtungscosinus des Strahles und d den Winkel desselben mit der Wellennormale bedeuten, so folgen leicht die bekannten Gleichungen

$$\begin{cases} a\,\mathfrak{a}\,\mathfrak{V}_x^2 + b\,\mathfrak{b}\,\mathfrak{V}_y^2 + c\,\mathfrak{c}\,\mathfrak{V}_z^2 = 0 \\ \mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2 = 1 \\ \dfrac{\mathfrak{a}\,b - \mathfrak{b}\,a}{\alpha\,b - \beta\,a} = \dfrac{\mathfrak{c}\,a - \mathfrak{a}\,c}{\gamma\,a - \alpha\,c} = \dfrac{\mathfrak{b}\,c - \mathfrak{c}\,b}{\beta\,c - \gamma\,b} \end{cases} \tag{61}$$

und

$$\begin{aligned} \sin d &= -\frac{a\,\alpha\,\mathfrak{V}_x^2 + b\,\beta\,\mathfrak{V}_y^2 + c\,\gamma\,\mathfrak{V}_z^2}{\sqrt{a^2\mathfrak{V}_x^4 + b^2\mathfrak{V}_y^4 + c^2\mathfrak{V}_z^4}} \\ \cos d &= \frac{\mathfrak{V}^2}{\sqrt{a^2\mathfrak{V}_x^4 + b^2\mathfrak{V}_y^4 + c^2\mathfrak{V}_z^4}}, \end{aligned} \tag{62}$$

die $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ und d zu bestimmen erlauben.

Aus der Form der Gleichungen (58) bis (62) ist es klar, dass die Resultate unsere Theorie von den Fresnel'schen in Nichts verschieden sind.

Wir müssen noch bemerken, dass man in den Maxwell'schen Gleichungen nicht $\Delta(\Psi - \partial\chi/\partial t) = 0$ nehmen kann; ebensowenig darf man gleichzeitig $\Psi = 0$, $\chi = 0$ setzen, wie das Maxwell selbst mit Unrecht gethan hat. Ersetzt man aber in den Gleichungen des englischen Gelehrten $\Psi - \partial\chi/\partial t$ durch φ und setzt $\mu = 1$, so stimmen vollständig die beiden electrischen Theorien miteinander in allen Folgerungen überein.

Digitized by Google

Reflexion und Brechung.

18. Es sei nun unser unteres Medium des § 8 durch einen Krystall ersetzt; ziehen wir die Axen ξ, η, ζ in den Richtungen der früheren (§ 8) x, y, z und nehmen die Ebene $\xi = 0$ für die Grenzfläche, dieselbe der $\xi\eta$ für die Einfallsebene, in der sich eine geradlinig polarisirte ebene Lichtwelle mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{V} = \mathrm{L}/T$ fortpflanzt; den Winkel der Wellennormale mit der positiven ξ-Axe bezeichnen wir mit ψ. Es lässt sich leicht beweisen, und zwar genau in derselben Weise, wie das gewöhnlich gethan wird, dass man eine reflectirte (ψ_r, $\mathfrak{V}$) und zwei gebrochene Wellen (ψ_1, $\mathfrak{V}_1$, ψ_2, $\mathfrak{V}_2$) erhält, deren Normalen alle in der Einfallsebene liegen. Die Schwingungsrichtungen der gebrochenen Strahlen lassen sich mit Hülfe der Gleichungen (59), (60), von der Schwingungsrichtung in der einfallenden Welle unabhängig bestimmen.

Weiter setzen wir dem Früheren ganz analog

$$(63)\quad \begin{cases} U = S\sin\psi\sin\omega\, e^{i\Theta}, \quad V = -S\cos\psi\sin\omega\, e^{i\Theta} \\ W = S\cos\omega\, e^{i\Theta} \\ \Theta = 2\pi\left(\dfrac{\xi\cos\psi + \eta\sin\psi}{\mathrm{L}} - \dfrac{t}{T}\right), \quad \varphi = 0, \quad \Phi = 0 \end{cases}$$

für die einfallende Welle; für die reflectirte wird ebenso

$$(64)\quad \begin{cases} U_r = S_r\sin\psi_r\sin\omega_r\, e^{i\Theta_r}, \quad V_r = -S_r\cos\psi_r\sin\omega_r\, e^{i\Theta_r}, \\ W_r = S_r\cos\omega_r\, e^{i\Theta_r}, \\ \Theta_r = 2\pi\left(\dfrac{\xi\cos\psi_r + \eta\sin\psi_r}{\mathrm{L}} - \dfrac{t}{T}\right) \end{cases}$$

und für die gebrochenen

$$(65)\quad \begin{cases} U_1 = S_1\sin\psi_1\sin\omega_1\, e^{i\Theta_1}, \quad V_1 = -S_1\cos\psi_1\sin\omega_1\, e^{i\Theta_1} \\ U_2 = S_2\sin\psi_2\sin\omega_2\, e^{i\Theta_1}, \quad V_2 = -S_2\cos\psi_2\sin\omega_2\, e^{i\Theta_2} \\ W_1 = S_1\cos\omega_1\, e^{i\Theta_1}, \\ W_2 = S_2\cos\omega_2\, e^{i\Theta_2}, \\ \Theta_1 = 2\pi\left(\dfrac{\xi\cos\psi_1 + \eta\sin\psi_1}{\mathrm{L}_1} - \dfrac{t}{T}\right), \quad \Theta_2 = 2\pi\left(\dfrac{\xi\cos\psi_2 + \eta\sin\psi_2}{\mathrm{L}_2} - \dfrac{t}{T}\right). \end{cases}$$

Digitized by Google

Dann ist die Bedingung (22) für alle Wellen identisch erfüllt; ferner nehmen wir noch an

$$(66)\quad \begin{cases} \Phi_r = i\mathfrak{T}_r e^{i\Psi_r}, \quad \Phi_1 = i\mathfrak{T}_1 e^{i\Psi_1}, \quad \Phi_2 = i\mathfrak{T}_2 e^{i\Psi_2}; \\ \Psi_r = 2\pi\left(\frac{\xi\cos\theta_r + \eta\sin\theta_r}{l_r} - \frac{t}{T}\right), \quad \Psi_1 = 2\pi\left(\frac{\xi\cos\theta_1 + \eta\sin\theta_1}{l_1} - \frac{t}{T}\right). \\ \Psi_2 = 2\pi\left(\frac{\xi\cos\theta_2 + \eta\sin\theta_2}{l_2} - \frac{t}{T}\right) \\ l_r = l_1 = l_2 = \infty. \end{cases}$$

Aus den Grenzbedingungen folgt ohne weiteres

$$\frac{\sin\psi}{\mathrm{L}} = \frac{\sin\psi_r}{\mathrm{L}} = \frac{\sin\psi_1}{\mathrm{L}_1} = \frac{\sin\psi_2}{\mathrm{L}_2} = \frac{\sin\theta_r}{l_r} = \frac{\sin\theta_1}{l_1} = \frac{\sin\theta_2}{l_2},$$

d. h.

$$\psi_r = \pi - \psi, \quad \frac{\cos\theta_r}{l_r} = i\frac{\sin\psi}{\mathrm{L}}, \quad \frac{\cos\theta_1}{l_1} = \frac{\cos\theta_2}{l_2} = -i\frac{\sin\psi}{\mathrm{L}}.$$

Somit sind uns nur noch S_r, S_1, S_2, ω_r, $\mathfrak{T}_r$, $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2$ unbekannt: zur Bestimmung derselben haben wir die 13 Continuitätsbedingungen für U, V, W, ihre ersten Derivirten und φ zu benutzen; dabei ist Φ offenbar an der Grenze unstetig.

19. Nun überzeugen wir uns leicht ganz dem Früheren analog, dass aus genannten 13 Gleichungen nur sechs untereinander verschieden sind, es ist nämlich für $\xi = 0$

$$(67)\quad \begin{cases} \overline{\mathrm{U}} + \overline{\mathrm{U}_r} = \overline{\mathrm{U}_1} + \overline{\mathrm{U}_2}; \quad \overline{\mathrm{V}} + \overline{\mathrm{V}_r} = \overline{\mathrm{V}_1} + \overline{\mathrm{V}_2}; \quad \overline{\mathrm{W}} + \overline{\mathrm{W}_r} = \overline{\mathrm{W}_1} + \overline{\mathrm{W}_2} \\ \frac{\partial\overline{\mathrm{V}}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{\mathrm{V}_r}}{\partial x} = \frac{\partial\overline{\mathrm{V}_1}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{\mathrm{V}_2}}{\partial x}; \quad \frac{\partial\overline{\mathrm{W}}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{\mathrm{W}_r}}{\partial x} = \frac{\partial\overline{\mathrm{W}_1}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{\mathrm{W}_2}}{\partial x} \\ \varphi_r = \varphi_1 + \varphi_2. \end{cases}$$

Sind $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ die Grössen $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ für die beiden gebrochenen Strahlen, auf die x, y, z-Axen bezogen, d_1 und d_2 die Winkel der beiden Wellennormalen mit den entsprechenden Strahlenrichtungen, so finden wir infolge der Gleichungen (55), (56) und (62)

$$\operatorname{tg} d_1 = -\frac{a_1\alpha_1\mathfrak{B}_x^2 + b_1\beta_1\mathfrak{B}_y^2 + c_1\gamma_1\mathfrak{B}_z^2}{\mathfrak{B}_1^2};$$

$$\operatorname{tg} d_2 = -\frac{a_2\alpha_2\mathfrak{B}_x^2 + b_2\beta_2\mathfrak{B}_y^2 + c_2\gamma_2\mathfrak{B}_z^2}{\mathfrak{B}_2^2}$$

Digitized by Google

$$\varphi_1'' = -\frac{1}{\mathfrak{V}_1}\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}(a_1\alpha_1\mathfrak{V}_x^2 + b_1\beta_1\mathfrak{V}_y^2 + c_1\gamma_1\mathfrak{V}_z^2)S_1$$

$$\varphi_2'' = -\frac{1}{\mathfrak{V}_2}\frac{\mathfrak{V}_1}{\mathfrak{V}_0^2}(a_2\alpha_2\mathfrak{V}_x^2 + b_2\beta_2\mathfrak{V}_y^2 + c_2\gamma_2\mathfrak{V}_z^2)S_2$$

oder

$$\varphi_1'' = \frac{\mathfrak{V}_1}{\mathfrak{V}_0^2}\operatorname{tg} d_1 S_1; \quad \varphi_2'' = \frac{\mathfrak{V}_2}{\mathfrak{V}_0^2}\operatorname{tg} d_2 S_2.$$

Weiter ist nach (52)

$$\varphi_r = -\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\partial \Phi_r}{\partial t} = -\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{2\pi}{T}\mathfrak{D}_r e^{i\Psi_r}, \quad \varphi_1' = -\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{2\pi}{T}\mathfrak{D}_1 e^{i\Psi_1},$$

$$\varphi_2' = -\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{2\pi}{T}\mathfrak{D}_2 e^{i\Psi_2}.$$

worin φ_r, φ_1, φ_2 von der Coordinatenwahl unabhängig sind.

Nun lassen sich die Grenzbedingungen in folgender Form schreiben:

$$(68)\quad \begin{cases} (S\sin\omega + S_r\sin\omega_r)\sin\psi = S_1\sin\psi_1\sin\omega_1 + S_2\sin\psi_2\sin\omega_2 \\ \qquad\qquad + 2\pi i\frac{\sin\psi}{\mathrm{L}}(\mathfrak{D}_r + \mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_2) \\ (S\sin\omega - S_r\sin\omega_r)\cos\psi = S_1\cos\psi_1\sin\omega_1 + S_2\cos\psi_2\cos\omega_2 \\ \qquad\qquad - 2\pi\frac{\sin\psi}{\mathrm{L}}(\mathfrak{D}_r - \mathfrak{D}_1 - \mathfrak{D}_2) \\ S\cos\omega + S_r\cos\omega_r = S_1\cos\omega_1 + S_2\cos\omega_2 \\ (S\sin\omega + S_r\sin\omega_r)\frac{\cos^2\psi}{\mathrm{L}} = S_1\sin\omega_1\frac{\cos^2\psi_1}{\mathrm{L}_1} + S_2\sin\omega_2\frac{\cos^2\psi_2}{\mathrm{L}_2} \\ \qquad\qquad - 2\pi i\frac{\sin^2\psi}{\mathrm{L}^2}(\mathfrak{D}_r + \mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_2) \\ (S\cos\omega - S_r\cos\omega_r)\frac{\cos\psi}{\mathrm{L}} = S_1\cos\omega_1\frac{\cos\psi_1}{\mathrm{L}_1} + S_2\sin\omega_2\frac{\cos\psi_2}{\mathrm{L}_2} \\ S_1\sin\psi_1\operatorname{tg} d_1 + S_2\sin\psi_2\operatorname{tg} d_2 = -2\pi\frac{\sin\psi}{\mathrm{L}}(\mathfrak{D}_r - \mathfrak{D}_1 - \mathfrak{D}_2), \end{cases}$$

woraus wir leicht schliessen, dass wir eigentlich nur mit sechs Unbekannten zu thun haben.

Die Elimination von $\mathfrak{D}_r$ und $\mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_2$ ergibt

Digitized by Google

$$(69)\quad \begin{cases} S\sin\omega + S_r\sin\omega_r = S_1\sin\omega_1\dfrac{\sin\psi}{\sin\psi_1} + S_2\sin\omega_2\dfrac{\sin\psi}{\sin\psi_2} \\ S\sin\omega - S_r\sin\omega_r = S_1\dfrac{\sin\omega_1\cos\psi_1 + \sin\psi_1\operatorname{tg} d_1}{\cos\psi} \\ \qquad\qquad + S_2\dfrac{\sin\omega_2\cos\psi_2 + \sin\psi_2\operatorname{tg} d_2}{\cos\psi} \\ S\cos\omega + S_r\cos\omega_r = S_1\cos\omega_1 + S_2\cos\omega_2 \\ S\cos\omega - S_r\cos\omega_r = S_1\cos\omega_1\dfrac{\cos\psi_1\sin\psi}{\cos\psi\sin\psi_1} + S_2\cos\omega_2\dfrac{\cos\psi_2\sin\psi}{\cos\psi\sin\psi_2}, \end{cases}$$

und diese Gleichungen gestatten S_r, S_1, S_2, ω_r zu berechnen.

20. Multipliciren wir zunächst die ersten zwei Gleichungen untereinander, dann die letzten zwei, und addiren die beiden Producte, so folgt

$$(70)\quad \begin{cases} (S^2 - S_r^2)\cos\psi = S_1^2\dfrac{\sin\psi}{\sin\psi_1}(\cos\psi_1 + \sin\psi_1\sin\omega_1\operatorname{tg} d_1) \\ \qquad\qquad + S_2^2\dfrac{\sin\psi}{\sin\psi_2}(\cos\psi_2 + \sin\psi_2\sin\omega_2\operatorname{tg} d_2) + A. \end{cases}$$

$$(71)\quad \begin{cases} A = S_1 S_2\left\{\dfrac{\sin\psi}{\sin\psi_1}(\sin\omega_1\sin\omega_2\cos\psi_2 + \sin\omega_1\sin\psi_2\operatorname{tg} d_2\right. \\ \quad + \cos\omega_1\cos\omega_2\cos\psi_1) + \dfrac{\sin\psi}{\sin\psi_2}(\sin\omega_1\sin\omega_2\cos\psi_1 \\ \quad \left. + \sin\omega_2\sin\psi_1\operatorname{tg} d_1 + \cos\omega_1\cos\omega_2\cos\psi_2)\right\} \end{cases}$$

oder, wenn man bemerkt, dass

$$\sin 2\psi_1 + \sin 2\psi_2 = 2\sin(\psi_1 + \psi_2)\cos(\psi_1 - \psi_2)$$
$$\cos\omega_1\cos\omega_2 + \sin\omega_1\sin\omega_2\cos(\psi_2 - \psi_1) = \cos\vartheta,$$

worin ϑ den Winkel zwischen beiden gebrochenen Schwingungen bedeutet, so bekommen wir aus (71)

$$A = S_1 S_2\frac{\sin\psi}{\sin\psi_1\sin\psi_2}\{\sin(\psi_1 + \psi_2)\cos\vartheta + \sin\omega_1\sin^2\psi_2\operatorname{tg} d_2 + \sin\omega_2\sin^2\psi_1\operatorname{tg} d_1\}.$$

Wir werden bald sehen, dass der Satz der Erhaltung der Energie zur Beziehung führt

$$(72)\quad \begin{cases} (S^2 - S_r^2)\cos\psi = S_1^2\dfrac{\sin\psi}{\sin\psi_1}(\cos\psi_1 + \sin\psi_1\sin\omega_1\operatorname{tg} d_1) \\ \qquad\qquad + S_2^2\dfrac{\sin\psi}{\sin\psi_2}(\cos\varphi_2 + \sin\psi_2\sin\omega_2\operatorname{tg} d_2), \end{cases}$$

Digitized by Google

also muss $A = 0$ sein. Diese Bedingung wird identisch erfüllt, wenn einer der gebrochenen Strahlen verschwindet; übrigenfalls ist

$$(73)\quad \left\{\frac{\sin\psi}{\sin\psi_1 \sin\psi_2}\{\sin(\psi_1+\psi_2)\cos\vartheta + \sin\omega_1 \sin^2\psi_2 \operatorname{tg} d_2 + \sin\omega_2 \sin^2\psi_1 \operatorname{tg} d_1\} = 0.\right.$$

Bei normaler Incidenz ist $\psi = \psi_1 = \psi_2 = \pi$; dann folgt $\cos\vartheta = 0$, also stehen die beiden gebrochenen Schwingungen senkrecht zu einander; ist z. B. $d_1 = 0$ (bei beliebiger Incidenz), so folgt

$$\cos\vartheta = -\sin\omega_1 \frac{\sin^2\psi_2 \operatorname{tg} d_2}{\sin(\psi_1+\psi_2)}$$

und beträgt wieder $\vartheta = \pi/2$, wenn $\omega_1 = 0$ ist etc. Alle diese Folgerungen sind bekanntlich durch directe Versuchsergebnisse bestätigt.

21. Um nun die Gleichungen (69) mit den Beobachtungen zu vergleichen, wenden wir dieselben auf einen einaxigen Krystall, der normal zur optischen Axe (es sei die x-Axe) abgeschnitten ist, an; dann fallen die Richtungen ξ, η, ζ mit x, y, z zusammen und es ist leicht zu beweisen, dass

$$\omega_1 = 0, \quad \omega_2 = \frac{\pi}{2}, \quad d_1 = 0$$

sein muss.

Dann berechnen wir aus (69)

$$S_r \cos\omega_r = S\cos\omega \frac{\sin(\psi_1-\psi)}{\sin(\psi_1+\psi)}$$

$$S_1 = S\cos\omega \frac{4\cos\psi\cos\psi_1}{\sin(\psi_1+\psi)}$$

$$S_2 = S\left(\sin\omega + \cos\omega \operatorname{tg}\omega_r \frac{\sin(\psi_1-\psi)}{\sin(\psi_1+\psi)}\right)\frac{\sin\psi_2}{\sin\psi}$$

$$\left(\sin\omega - \cos\omega\operatorname{tg}\omega_r\frac{\sin(\psi_1-\psi)}{\sin(\psi_1+\psi)}\right)\cos\psi = \left(\sin\omega + \cos\omega\operatorname{tg}\omega_r\frac{\sin(\psi_1-\psi)}{\sin(\psi_1+\psi)}\right) \times (\cos\psi_2 - \sin\psi_2 \operatorname{tg} d_2)\frac{\sin\psi}{\sin\psi_2}.$$

Bei $\omega = 0$ folgt $\omega_r = 0$, $S_2 = 0$; der Krystall verhält sich wie ein isotroper Körper; bei $\omega = \pi/2$ haben wir auch $\omega_r = \pi/2$, $S_1 = 0$. Dann ist nach (69)

$$S + S_r = S_2 \frac{\sin\psi}{\sin\psi_2}, \quad S - Sr = S_2(\cos\psi_2 - \sin\psi_2 \operatorname{tg} d_2)$$

und

Digitized by Google

$$S_r = S\frac{\sin 2\psi - O\sin 2\psi_2}{\sin 2\psi + O\sin 2\psi_2}$$

$$S_2 = S\frac{4\cos\psi\sin\psi_2}{\sin 2\psi + O\sin 2\psi_2}$$

$$O = 1 - \operatorname{tg}\psi_2 \operatorname{tg} d_2.$$

Auch dies alles steht mit der Beobachtung im vollkommenen Einklang.

Es wäre ferner leicht sich zu überzeugen, dass alle anderen Grenzbedingungen auch erfüllt sind; man muss wieder L, M, N aus zwei Theilen zusammengesetzt denken. Die $L_r'', \ldots L_1'', \ldots L_2''$ werden durch $\lambda_r \ldots, \lambda_1 \ldots, \lambda_2 \ldots$, d. h. durch $U_r \ldots, U_1 \ldots, U_2 \ldots$ eindeutig gegeben; zur Berechnung von $L_r' \ldots, L_1' + L_2' \ldots$, also im ganzen von sechs Unbekannten, werden wir wieder sechs Gleichungen an der Grenze haben.

22. Nun wenden wir uns zur Untersuchung der Frage, wie weit bei der Reflexion an der Grenze von zwei durchsichtigen Medien der Satz der Erhaltung der Energie erfüllt ist.

Denken wir uns ein Volumenelement $d\Omega = dx\,dy\,dz$, auf dessen Grenzflächen $dy\,dz$, $dx\,dz$, $dx\,dy$ sich die Electricitätsmengen $\pm\mathfrak{x}\,dy\,dz$, $\pm\mathfrak{y}\,dx\,dz$, $\pm\mathfrak{z}\,dx\,dy$ befinden, so stellt dieses Parallelepipedon die drei Condensatoren mit den electromotorischen Kräften, resp. $P\,dx$, $Q\,dy$, $R\,dz$ dar. Die electrostatische Energie dieser Condensatoren beträgt bez.

$$\frac{1}{2}P\mathfrak{x}\,d\Omega, \quad \frac{1}{2}Q\mathfrak{y}\,d\Omega, \quad \frac{1}{2}R\mathfrak{z}\,d\Omega,$$

sodass die ganze potentielle Energie des Mediums wird

$$E_s = \frac{1}{2}\int (P\mathfrak{x} + Q\mathfrak{y} + R\mathfrak{z})\,d\Omega,$$

oder anders geschrieben

$$E_s = \frac{1}{8\pi}\int (D_x P^2 + D_y Q^2 + D_z R^2)\,d\Omega.$$

Nun ist infolge der Gleichungen (50) und (54)

$$P = -\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\mathfrak{V}_x^2}{\mathfrak{V}^2}\frac{\partial U}{\partial t}, \quad Q = -\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\mathfrak{V}_y^2}{\mathfrak{V}^2}\frac{\partial V}{\partial t}, \quad R = -\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{\mathfrak{V}_z^2}{\mathfrak{V}^2}\frac{\partial W}{\partial t},$$

sodass wir nach (52) bekommen

$$(74)\quad E_s = \frac{1}{8\pi}\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{1}{\mathfrak{V}^2}\int d\Omega\left\{\mathfrak{V}_x^2\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)^2 + \mathfrak{V}_y^2\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)^2 + \mathfrak{V}_z^2\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)^2\right\}.$$

Digitized by Google

Die magnetische (kinetische) Energie des Mediums ist bekanntlich bei $\vartheta = \vartheta_0$

$$E_m = \frac{1}{8\pi}\int (\mathfrak{L}^2 + \mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2)\, d\Omega$$

oder nach (18)

$$(75)\quad E_m = \frac{1}{8\pi}\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\int d\Omega\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z}\right)^2\right\}.$$

Setzt man in die Gleichungen (74) und (75) statt U, V, W ihre Ausdrücke durch S (nach (56)), zieht dabei die Gleichungen (59) in Betracht und bemerkt, dass

$$(a\beta - \alpha b)^2 + (a\gamma - \alpha c)^2 + (b\gamma - \beta c)^2 = 1,$$

so folgt

$$E_s = E_m = \frac{1}{8\pi}\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{1}{\mathfrak{V}^2}\int \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)^2 d\Omega,$$

und die Gesammtenergie des Mediums wird

$$(76)\qquad E = E_s + E_m = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{\mathfrak{V}^2}\int \frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)^2 d\Omega.$$

23. Seien nun ferner Ω, Ω_r, Ω_1, Ω_2 die entsprechenden Raumtheile, an den Stellen genommen, wo die Bewegung in der einfallenden, reflectirten und den beiden gebrochenen Wellen vor sich geht; dann ist

$$(77)\quad \begin{cases} E = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{1}{\mathfrak{V}^2}\int d\Omega \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)^2 \\ E_r = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{1}{\mathfrak{V}^2}\int d\Omega_r \left(\frac{\partial S_r}{\partial t}\right)^2 \\ E_1 = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{1}{\mathfrak{V}_1^2}\int d\Omega_1 \left(\frac{\partial S_1}{\partial t}\right)^2 \\ E_2 = \frac{1}{4\pi}\frac{1}{\mathfrak{V}_0^2}\frac{1}{\mathfrak{V}_2^2}\int d\Omega_2 \left(\frac{\partial S_2}{\partial t}\right)^2. \end{cases}$$

Der Satz der Energieerhaltung ist ausgesprochen durch die Beziehung:

$$(78)\qquad E = E_r + E_1 + E_2,$$

worin Ω, Ω_r, Ω_1 und Ω_2 in folgender Weise bestimmt werden sollen: man begrenzt die einfallende Welle durch eine Säule, deren Axe der Wellennormale parallel läuft; durch diese Säule wird aus der Grenzebene eine Fläche σ_0 ausgeschnitten und eine neue Bewegung in drei neuen Säulen hervorgerufen, die

Digitized by Google

aus der $\xi\eta$-Ebene dieselbe Fläche σ_0 ausschneiden. Bei der „reflectirten" Säule ist die Axe der reflectirten Wellennormale. bei den „gebrochenen" sind dieselben den entsprechenden Strahlen parallel. Sind σ, σ_r, σ_1, σ_2 die den Wellenebenen parallele Schnittflächen von allen vier Säulen, so ist offenbar

$$(79)\qquad \begin{cases} \sigma = -\sigma_0 \cos\psi' \\ \sigma_r = -\sigma_0 \cos\psi \\ \sigma_1 = -\sigma_0 (\mathfrak{a}_1 \pi + \mathfrak{b}_1 \varrho + \mathfrak{c}_1 \tau) \\ \sigma_2 = -\sigma_0 (\mathfrak{a}_2 \pi + \mathfrak{b}_2 \varrho + \mathfrak{c}_2 \tau), \end{cases}$$

worin π, ϱ, τ die Cosinus der Winkel ξx, ξy, ξz bedeuten. Wenn die Bewegung in der einfallenden Welle während einer Schwingungsperiode T sich zwischen zwei der Wellenebene parallelen Schnittflächen AB und $A'B'$ der ersten Säule fortpflanzt, so wird in den drei anderen Säulen die Bewegung sich in derselben Zeit zwischen den den entsprechenden Wellenebenen parallelen Schnitten $A_r B_r$ und $A_r' B_r'$, $A_1 B_1$ und $A_1' B_1'$. resp. $A_2 B_2$ und $A_2' B_2'$ fortpflanzen. Die gegenseitigen Abstände der Schnitte betragen offenbar L, L, L_1 und L_2.

Die Erhaltung der Energie (78) fordert, dass die Energie des Säulenvolumens $\Omega = AB A' B'$ der Summe der Energie in den entsprechenden Volumina $\Omega_r = A_r B_r A_r' B_r'$, $\Omega_1 = A_1 B_1 A_1' B_1'$ und $\Omega_2 = A_2 B_2 A_2' B_2'$ gleich sei.

24. Nehmen wir für S den gewöhnlichen reellen Ausdruck[1])

$$S = S\cos\Theta,\quad \Theta = 2\pi\left(\frac{\xi\cos\psi + \eta\sin\psi}{L} - \frac{t}{T}\right),$$

so ist ebenso zu setzen

$$S_r = S_r\cos\Theta_r,\quad \Theta_r = 2\pi\left(\frac{\xi_r\cos\psi + \eta_r\sin\psi}{L} - \frac{t_r}{T}\right)$$

$$S_1 = S_1\cos\Theta_1,\quad \Theta_1 = 2\pi\left(\frac{\xi_1\cos\psi_1 + \eta_1\sin\psi_1}{L_1} - \frac{t_1}{T}\right)$$

$$S_2 = S_2\cos\Theta_2,\quad \Theta_2 = 2\pi\left(\frac{\xi_2\cos\psi_2 + \eta_2\sin\psi_2}{L_2} - \frac{t_2}{T}\right)$$

$$d\Omega = d\xi\, d\eta\, d\zeta,\quad d\Omega_r = d\xi_r\, d\eta_r\, d\zeta_r,\quad d\Omega_1 = d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1,$$
$$d\Omega_2 = d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2,$$

und der Satz der Energie (77), (78) lautet

1) Vgl. O. Tumlirz, l. c.

Digitized by Google

$$(80)\quad \frac{S^2}{L^2}\int \sin^2\Theta\, d\Omega = \frac{S_r^2}{L^2}\int \sin^2\Theta_r\, d\Omega_r + \frac{S_1^2}{L_1^2}\int \sin^2\Theta_1\, d\Omega_1 + \frac{S_2^2}{L_2^2}\int \sin^2\Theta_2\, d\Omega_2.$$

Bezeichnen ferner δ, δ_r, δ_1, δ_2 die Abstände der Flächen AB, A_rB_r, A_1B_1, A_2B_2 von dem Coordinatenursprung, den wir in den Schnittpunkt von allen Säulenaxen legen wollen, und sind e, e_r, e_1, e_2 die Abstände von AB, A_rB_r, A_1B_1, A_2B_2 von den ihnen parallelen Säulenschnitten in Punkten $\xi\,\eta\,\zeta$, $\xi_r\,\eta_r\,\zeta_r$, $\xi_1\,\eta_1\,\zeta_1$ und $\xi_2\,\eta_2\,\zeta_2$, so folgt

$$d\Omega = \sigma\, de,\quad d\Omega_r = \sigma_r\, de_r,\quad d\Omega_1 = \frac{\sigma_1}{\cos d_1}\, de_1,\quad d\Omega_2 = \frac{\sigma_2}{\cos d_2}\, de_2$$

$$\xi\cos\psi + \eta\sin\psi = e - \delta,\quad -\xi_r\cos\psi + \eta\sin\psi = e + \delta_r,$$

$$\xi_1\cos\psi_1 + \eta_1\sin\psi_1 = e_1 - \delta_1,\quad \xi_2\cos\psi_2 + \eta_2\sin\psi_2 = e_2 - \delta_2$$

und (80) geht über in

$$\frac{S^2}{L^2}\,\sigma\int_0^L \sin^2\Theta\, de = \frac{S_r^2}{L^2}\,\sigma_r\int_0^L \sin^2\Theta_r\, de_r + \frac{S_1^2}{L_1^2}\,\sigma_1\int_0^{L_1} \sin^2\Theta_1\, de_1 + \frac{S_2^2}{L_2^2}\,\sigma_2\int_0^{L_2} \sin^2\Theta_2\, de_2.$$

Nach der Integration bekommen wir

$$(S^2 - S_r^2)\cos\psi = S_1^2\,\frac{\sin\psi}{\sin\psi_1}\,\frac{\mathfrak{a}_1\pi + \mathfrak{b}_1\varrho + \mathfrak{c}_1\tau}{\cos d_1} + S_2^2\,\frac{\sin\psi}{\sin\psi_2}\,\frac{\mathfrak{a}_2\pi + \mathfrak{b}_2\varrho + \mathfrak{c}_2\tau}{\cos d_2};$$

wenn man bemerkt, dass

$$\mathfrak{a}_1\pi + \mathfrak{b}_1\varrho + \mathfrak{c}_1\tau = \cos\psi_1\cos d_1 + \sin\psi_1\sin d_1\sin\omega_1$$

$$\mathfrak{a}_2\pi + \mathfrak{b}_2\varrho + \mathfrak{c}_2\tau = \cos\psi_2\cos d_2 + \sin\psi_2\sin d_2\sin\omega_2,$$

so lässt sich die abgeleitete Gleichung auch schreiben

$$(S^2 - S_r^2)\cos\psi = S_1^2\,\frac{\sin\psi}{\sin\psi_1}(\cos\psi_1 + \sin\psi_1\,\mathrm{tg}\,d_1\sin\omega_1) + S_2^2\,\frac{\sin\psi}{\sin\psi_2}(\cos\psi_2 + \sin\psi_2\,\mathrm{tg}\,d_2\sin\omega_2).$$

Wie schon oben gesagt, ist diese Beziehung mit (72) identisch.

Es stellt also die Gleichung (72) die bekannte Gleichung zwischen den Intensitäten der vier Strahlen, an der Grenze eines isotropen durchsichtigen Körpers mit einem durchsichtigen

Digitized by Google

Krystalle. Sind die beiden Medien isotrop, so ist $S_2 = 0$, $d_1 = 0$ und die Gleichung (72) geht in die Fresnel'sche über

$$S^2 = S_r^2 + S_1^2 \frac{\sin\psi \cos\psi_1}{\sin\psi_1 \cos\psi}, \tag{81}$$

welcher durch die früher gefundenen Werthe von S_r und S_1 (43) identisch Genüge geleistet wird.

---

25. Aus dem Gesagten geht nun hervor, dass die electrische Lichttheorie alle optischen Erscheinungen vorwurfsfrei erklärt, die sich in isotropen Medien oder durchsichtigen Krystallen beobachten lassen. Wir stiessen bei unserer Untersuchung auf keine Schwierigkeit, zu deren Beseitigung irgend eine unmögliche oder unwahrscheinliche Annahme erforderlich wäre. Freilich haben wir $\varepsilon_0 = \infty$ und $\vartheta = \vartheta_0$ gesetzt; solche aber theils nothwendige Vereinfachung weder unwahrscheinlich ist, noch den Beobachtungen widerspricht.

Die Identität der Endresultate der v. Helmholtz'schen Electrodynamik und derselben von Maxwell gibt uns vielleicht noch einen Beweis für die electrische Natur des Lichtes in die Hand. Nur eins von unseren Ergebnissen scheint uns gewissermaassen bedauerlich: die electrostatische Kraft pflanzt sich in den isotropen Körpern mit einer unendlichen Geschwindigkeit fort, indem die Oberflächenwellen in der mechanischen Lichttheorie nach Thomson[1]) eine äusserst kleine Geschwindigkeit besitzen sollen. Es schwindet uns daher die Hoffnung, die electrische Lichttheorie mit der Mechanik eines homogenen elastischen Körpers zu verbinden.

Die mechanischen Kräfte, durch welche sich die electrischen Vorgänge äussern, sind in einem homogenen elastischen Körper unmöglich.[2]) Möchte man nicht denken, dass der Wirbellehre auch in der Optik eine ebenso aussichtsvolle Zukunft, wie in den anderen Gebieten der Physik vorbereitet sei?

Kasan, im Juli 1892.

---

1) Sir W. Thomson, Phil. Mag. (5), **26**. p. 414. 1888.

2) Maxwell, Electricity and Magnetism. Second Edition. **2**. p. 255; I. art. 108.

Digitized by Google

VII. *Ueber den Durchgang schwacher Ströme durch Electrolytzellen; von Rud. Lohnstein.*

Die genaue Bestimmung des specifischen Leitungsvermögens der Electrolyte gehört bekanntlich zu denjenigen Aufgaben der messenden Physik, bei denen trotz der Bemühungen der einzelnen Forscher noch nicht in allen Punkten hinreichend übereinstimmende Resultate erzielt worden sind. Wie bekannt haben die secundären Vorgänge, welche bei dem Durchgang des Stromes durch Electrolyte sich störend geltend machen, abgesehen von den in der Flüssigkeit selbst herbeigeführten Concentrationsänderungen, ihren Sitz an der Berührungsfläche zwischen Electroden und Flüssigkeit. Hierher gehören vor allem jene Erscheinungen, welche man unter dem Namen „Polarisation" zusammenfasst. Dieselben führen eine von der Grösse der Stromintensität abhängende scheinbare Widerstandsvergrösserung herbei. Eine alte Streitfrage, die in aller Strenge auch gegenwärtig kaum entschieden zu sein scheint, ist es, ob daneben unter Umständen ein eigentlicher „Uebergangswiderstand" existiren kann. Betreffs der älteren zur Entscheidung dieser Frage unternommenen Versuche sei auf die diesbezüglichen Literaturangaben bei Wiedemann und in den übrigen Handbüchern verwiesen. Die Entscheidung der Frage wird dadurch complicirt, dass a priori bei dem Durchgang des Stromes durch die Electrolytzelle Widerstandsänderungen mannigfacher Art denkbar und auch thatsächlich beobachtet sind, welche in beliebigem Sinne, d. h. die Stromintensität schwächend oder auch verstärkend erfolgen können, indem sich auf den Electroden schlechter oder besser leitende Schichten bilden; durch solche Vorgänge würde der Widerstand der Flüssigkeitszelle eine im einzelnen ziemlich unbekannte Function der Stromstärke werden. Was die praktische und theoretische Bedeutung der Frage anlangt, so sei mir gestattet, in dieser Beziehung folgende Gesichtspunkte hervorzuheben. Es ist anzuerkennen, dass die von F. Kohlransch eingeführte Wechselstrommethode mit Electrodynamometer, resp. Telephon

Digitized by Google

unter Beobachtung aller erforderlichen Cautelen eine für praktische Zwecke im allgemeinen ausreichende Genauigkeit zu erreichen gestattet. Anders steht die Sache, wenn es sich darum handelt, aus den so gewonnenen Zahlen weitergehende theoretische Schlussfolgerungen zu ziehen, zu welchem Zweck ja ausgesprochenermassen die weitaus grösste Anzahl von Bestimmungen der Leitungsfähigkeit der verschiedenen Electrolyte unternommen worden sind. Hier muss vor allen Dingen die angewandte Methode in ihren theoretischen Grundlagen völlig gesichert sein, schon damit ein Urtheil darüber ermöglicht wird inwieweit sie auch bei solchen Bestimmungen Vertrauen verdient, welche Stützpunkte für gewisse neue theoretische Anschauungen abgeben sollen. Dass in dieser Beziehung auch für die Kohlrausch'sche Methode noch manches zu thun bleibt, dürfte nicht zweifelhaft sein; insbesondere harrt der genaueren theoretischen Erforschung die Frage, unter welchen Umständen das Brückentelephon wirklich zum Schweigen gebracht werden kann [1]); bekanntlich gelingt es meistens nur ein mehr oder weniger deutliches Minimum des Tones zu erzielen; gewöhnlich erklärt man das Nichtverschwinden des Tones als Wirkung der Polarisation, es könnte zuweilen aber auch als Folge eines von der Stromstärke abhängigen Uebergangswiderstandes aufgefasst werden. Es sollte hiermit nur betont werden, dass die Frage des Uebergangswiderstandes auch für die Methode von Kohlrausch nicht ohne jede Bedeutung ist. Dass die Existenz oder Nichtexistenz eines eigentlichen Uebergangswiderstandes endlich für unsere Vorstellungen über das Wesen der Electricitätsleitung überhaupt von Wichtigkeit ist, dürfte von selbst einleuchten.

Die älteren Beobachtungen hatten bekanntlich zu dem Resultat geführt, dass wenn ein eigenthümlicher Uebergangswiderstand existirt, er jedenfalls nicht constant, sondern von der Stromstärke abhängig ist, und zwar mit wachsender Stromstärke abnimmt. Hiernach könnte es zunächst zweifelhaft erscheinen, ob man überhaupt in diesem Falle von einem Widerstand reden kann, da für den Begriff des Widerstandes gerade

1) Einige Ergebnisse in dieser Beziehung geben Bouty und Foussereau, Journal de Phys. p. 419—425. 1885.

Digitized by Google

seine Constanz in Bezug auf die Stromstärke — bei ungeänderten Verhältnissen des Leiters — als charakteristische, definitorische Eigenschaft anzusehen ist. Es möge die Bezeichnung „Uebergangswiderstand" daher vorläufig nur als abkürzende Benennung für solche anomale Leitungsvorgänge an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Electroden aufgefasst werden, welche als scheinbare Widerstandsvergrösserung der Zelle wirken und unter solchen Umständen auftreten, wo Polarisationswirkungen möglichst ausgeschlossen sind. Zunächst kommt es also darauf an, durch geeignete Versuchsbedingungen die ausgesprochenen Voraussetzungen zu realisiren. Man kann die Polarisationswirkungen dadurch zu einem Minimum machen, dass man nur ganz schwache Ströme benutzt und zugleich solche Zellen wählt, bei denen die von dem Strome zu leistende Arbeit nur in der Erzeugung der Joule'schen Wärme besteht. Ist also der Electrolyt die Lösung eines Metallsalzes, wie $ZnSO_4$ oder $CuSO_4$, so wird die Anode aus dem Metall des Salzes bestehen müssen und ebenso die Kathode, da erklärlicherweise in der Zelle selbst keine electromotorische Kraft dauernd ihren Sitz haben darf. Um jede einseitig gerichtete dauernde Aenderung in der Zelle auszuschliessen, ist es am vortheilhaftesten, periodische entgegengesetzt gerichtete Ströme zu verwenden, aber von sehr langer Periode, um nach Möglichkeit unter einfach zu übersehenden Verhältnissen zu arbeiten. Hier bieten sich von selbst die durch Bewegung eines schwingenden Magnets erregten Inductionsströme dar, welche in der That allen soeben ausgesprochenen Bedingungen genügen und gleichzeitig den weiteren Vortheil gewähren, einen geringen Widerstand des ganzen Stromkreises, also auch der Flüssigkeitszelle zu erfordern, wodurch Anomalien in der Leitung um so deutlicher hervortreten müssen. Alle gewöhnlichen störenden secundären Einflüsse, wie Temperatur- und Concentrationsänderungen infolge des Stromdurchganges, ferner Bildung schlechter oder besser leitender Schichten, sind hierbei ganz ausgeschlossen. Die vorstehenden Erwägungen zeichnen den Plan der anzustellenden Versuche vor; wir werden einfach in den Stromkreis eines Schwingungsgalvanometers eine Electrolytzelle vom Typus $Zn—ZnSO_4—Zn$ einschalten und aus der Dämpfung des schwingenden Magnets den Wider-

Digitized by Google

stand der Zelle berechnen. Da wir den Widerstand der Zelle mit hinreichender Annäherung nach anderweitigen Methoden bestimmen oder auch aus den Dimensionen der Flüssigkeit, ihrer Concentration und der dazu gehörigen Leitungsfähigkeit ungefähr berechnen können, so werden, falls grössere Anomalien in der Leitung bei den überaus schwachen zur Verwendung kommenden Inductionsströmen auftreten, dieselben aus dem Vergleich der auf beide Arten ermittelten Widerstandswerthe sich ergeben.

In dieser Weise ist, soweit mir wenigstens bekannt geworden, die Dämpfungsmethode für die Widerstandsbestimmung flüssiger Leiter noch nicht zur Verwendung gekommen. In anderer Weise hatte allerdings schon Beetz[1]) versucht, die Dämpfung der Schwingungen einer Magnetnadel zur Bestimmung des specifischen Leitungswiderstandes von Zinkvitriollösungen zu benutzen, in dem er nämlich behufs Vermeidung der Electroden die Flüssigkeit in einen Glaskasten brachte und in diesem die Inductionsströme direct durch die Magnetschwingungen zu induciren beabsichtigte; der Versuch scheiterte indess, wie eigentlich die Rechnung hätte voraussehen lassen, an der Unmerklichkeit der zu erzielenden Wirkung. —

Obwohl die Methode, aus der Dämpfung eines schwingenden Magnets einen Widerstand in absolutem oder relativen Maass zu bestimmen, hinlänglich bekannt ist, wollen wir ihre theoretischen Grundlagen in ihren Hauptzügen recapituliren, weil wir uns dadurch einerseits eine Vorstellung von der Grössenordnung der inducirten Ströme, resp. electromotorischen Kräfte verschaffen werden, andererseits den etwaigen Einfluss der Polarisation auf die Dämpfung zu discutiren haben.

Schwingt eine Magnetnadel innerhalb eines geschlossenen Multiplicators, so nehmen ihre Schwingungen bekanntlich in geometrischer Progression ab. Die dämpfende Wirkung rührt her 1. von dem Reibungswiderstande der Luft und der übrigen Theile des Apparates, 2. von den in den Metalltheilen des letzteren erregten Inductionsströmen, 3. von den im Multiplicatorkreis inducirten Strömen. Ist φ die Ablenkung des

1) Beetz, Pogg. Ann. **117.** p. 25. 1862.

Digitized by Google

Magnets aus der Gleichgewichtslage, so genügt φ dem System von Differentialgleichungen:

$$K\frac{d^2\varphi}{dt^2} + C_1\frac{d\varphi}{dt} + MH\sin\varphi + MGi\cos\varphi = 0,$$

$$L\frac{di}{dt} + iW = MG\frac{d\varphi}{dt}.$$

Hierbei bedeuten: K das Trägheitsmoment der Nadel, H die Horizontalcomponente des äusseren Feldes, M das magnetische Moment der Nadel; L, W den Selbstinductionscoefficienten bez. den Widerstand des Multiplicatorkreises; G die sogenannte „statische Galvanometerconstante“ (vgl. Kohlrausch, prakt. Phys. 6. Aufl. p. 267); i die momentane Stromstärke. Beschränkt man sich auf kleine Schwingungen und nimmt an, dass L/W vernachlässigt werden kann, was meistens gestattet ist, so werden die Gleichungen:

$$K\frac{d^2\varphi}{dt^2} + C_1\frac{d\varphi}{dt} + MH\varphi + MGi = 0, \quad iW = mG\frac{d\varphi}{dt},$$

also

$$K\frac{d^2\varphi}{dt^2} + \left(C_1 + \frac{M^2G^2}{W}\right)\frac{d\varphi}{dt} + MH\varphi = 0.$$

Hieraus ergibt sich in bekannter Weise, dass das beobachtete logarithmische Decrement der Schwingungen die Form

$$\Lambda_0 = \alpha + \frac{\beta}{W}$$

hat, wo α, β von W unabhängige Constanten bedeuten. Dies ist schon das auf die Schwingungsdauer bei offenem Multiplicator reducirte log Decr.; dasselbe wird bekanntlich mit hinreichender Genauigkeit aus dem direct beobachteten log Decr. Λ dadurch erhalten, dass man $\Lambda^3/4$ von Λ subtrahirt. (F. Kohlrausch.) Hierbei ist als Basis des Logarithmensystems 10 vorausgesetzt. Es ist

$$\alpha = \frac{C_1}{K}\frac{T_0}{2}m, \qquad \beta = \frac{M^2G^2}{K}\frac{T_0}{2}m, \quad m = 0{,}43429,$$

wo T_0 die einfache Schwingungsdauer bei geöffnetem Multiplicator bedeutet; $T_0 = \pi\sqrt{K/(MH)}$; endlich ist $W = g + R$, wo g der Widerstand des Multiplicators, R der Widerstand des übrigen Stromkreises ist. Wir können also $\Lambda_0 = \alpha + \beta/(g+R)$ setzen und haben, wenn wir g als unbekannt voraussetzen,

Digitized by Google

für drei verschiedene bekannte Widerstände R die zugehörigen logarithmischen Decremente zu bestimmen, um α, β, g zu erhalten. Zwei dieser Widerstände kann man gleich Null und ∞ nehmen, d. h. die Dämpfung bei offenem mit in sich geschlossenem Multiplicator bestimmen, ausserdem bestimmt man noch die Dämpfung bei einem dritten bekannten Widerstand R. (Man kann also auch die bei offenem Kreis stattfindende Dämpfung, die wir kurz als Luftdämpfung bezeichnen wollen, wenn sie auch nicht allein von der dämpfenden Wirkung des Luftwiderstandes herrührt, indirect durch drei Beobachtungen bei geschlossenem Stromkreis bestimmen). Zur Controlle kann man natürlich eine Anzahl überzähliger Beobachtungen vornehmen; erforderlich wird dies in allen den Fällen, wo die äusseren Bedingungen, unter denen man arbeitet, die sonst bei Schwingungsbeobachtungen erreichbare Genauigkeit nicht innezuhalten gestatten, wenn z. B. der Beobachtungsraum häufigeren, die Regelmässigkeit der Schwingungen beeinträchtigenden Erschütterungen ausgesetzt ist, man erhält dadurch ein Urtheil über die im gegebenen Fall erreichbare Genauigkeii der Messungen und eine Basis für die Beurtheilung der Resultate. Sind α, β, g bekannt, so kann man jeden andern Widerstand R durch eine Dämpfungsbeobachtung in der Einheit, durch welche g ausgedrückt ist, ermitteln. Ist

$$\Lambda_0 = \alpha + \frac{\beta}{g + R},$$

so ist

$$\Delta \Lambda_0 = -\frac{\beta}{(g + R)^2} \Delta R,$$

woraus hervorgeht, dass die Anwendbarkeit der Methode sich auf Widerstände von mässiger Grösse beschränkt. Bei grösseren Widerständen kann man sich dadurch helfen, dass man, wenn man den ungefähren Betrag des zu messenden Widerstandes kennt, die Dämpfung für einige in passenden Abständen aufeinander folgende Widerstände derselben Grössenordnung beobachtet und daraus durch Interpolation den gesuchten Widerstand ermittelt. Natürlich ist auch mit dieser Modification die Anwendbarkeit der Methode nur an ziemlich enge Grenzen gebunden. Auf die Anwendbarkeit der Dämpfung für Vergleichung von Widerständen hat bekanntlich zuerst F. Kohlrausch aufmerksam gemacht.

Digitized by Google

Der Zweck, für welchen wir die Methode benutzen wollen, macht es erforderlich, die Grössenordnung der durch die Schwingungen inducirten Ströme, bez. electromotorischen Kräfte annähernd zu kennen. Ist 2φ die zu einer Schwingung gehörige Amplitude, so ist $2\varphi / T$ die mittlere Winkelgeschwindigkeit des schwingenden Magnets. Betrachtet man den Fall eines astatischen Systems, bezeichnet mit M_1 und M_2 die Momente der beiden Magnete, so ist die inducirte mittlere electromotorische Kraft durch den Ausdruck:

$$\frac{(M_1 G_1 + M_2 G_2)\, 2\varphi}{T}$$

dargestellt, also der inducirte Strom:

$$i' = (M_1 G_1 + M_2 G_2) \frac{2\varphi}{T W} .$$

Es sei nun i ein constanter Strom, welcher die Ablenkung φ des Magnetsystems aus der Gleichgewichtslage hervorbringt; dann ist:

$$(M_1 G_1 + M_2 G_2)\, i = (M_1 - M_2)\, H \varphi ; \; i = \frac{(M_1 - M_2)\, H \varphi}{M_1 G_1 + M_2 G_2} .$$

Demnach:

$$i' / i = 2 (M_1 G_1 + M_2 G_2)^2 / T W (M_1 - M_2) H.$$

Nun ist im Falle eines astatischen Systems:

$$m T_0 (M_1 G_1 + M_2 G_2)^2 / 2 K = \beta ,$$

also:

$$i' / i = \frac{4 K \beta}{m T_0^2 W (M_1 - M_2) H} ,$$

wenn wir anstatt T, T_0 schreiben, wodurch wir bekanntlich nur einen kleinen Fehler begehen. Da endlich

$$T_0 = \pi \sqrt{\frac{K}{(M_1 - M_2) H}}$$

ist, so resultirt:

$$i' / i = \frac{4 \beta}{m \pi^2 W} ;$$

d. h. die inducirte electromotorische Kraft wird:

$$i' W = \frac{4 \beta}{m \pi^2} i.$$

Wir haben daher nur den Strom zu ermitteln, welcher eine bekannte Ablenkung φ hervorbringt, um mit Hülfe des schon

Digitized by Google

bekannten Werthes von β die inducirte electromotorische Kraft zu berechnen.

Wir müssen nun noch den etwaigen Einfluss einer Polarisation in Rechnung zu ziehen versuchen. Es fehlen in dieser Hinsicht eigentlich alle experimentellen Daten, weil die Fragen der Polarisation hauptsächlich an verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelectroden untersucht worden, dagegen Zellen der hier betrachteten Art weniger Gegenstand der Untersuchung gewesen sind. Dass Zellen dieser Art durchaus nicht polarisationsfrei sind, wie man wohl gewöhnlich angibt, haben erst vor kurzem die Untersuchungen von Koch und Wüllner erwiesen. Allerdings handelte es sich bei den genannten Physikern um ziemlich beträchtliche electromotorische Kräfte. Bei den schwachen Strömen, um welche es sich hier handelt, können wir wohl der gewöhnlichen Anschauung folgend die Annahme machen, dass die Polarisation der durch die Zelle gegangenen Electricitätsmenge proportional sei; dann werden im Fall eines astatischen Systems die Amplitude φ und die momentane Stromstärke i durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$K\frac{d^2\varphi}{dt^2} + C_1\frac{d\varphi}{dt} + (M_1 - M_2)H\varphi + (M_1 G_1 + M_2 G_2)i = 0,$$

$$i W = (M_1 G_1 + M_2 G_2)\frac{d\varphi}{dt} - c\int_0^t i\,dt.$$

Durch Elimination von i ergibt sich für φ die Differentialgleichung dritter Ordnung:

$$K\frac{d^3\varphi}{dt^3} + \left[C_1 + \frac{(M_1 G_1 + M_2 G_2)^2}{W}\right]\frac{d^2\varphi}{dt^2} + (M_1 - M_2)H\frac{d\varphi}{dt} + \frac{C}{W}\left\{K\frac{d^2\varphi}{dt^2} + C_1\frac{d\varphi}{dt} + (M_1 - M_2)H\varphi\right\} = 0.$$

Ist C/W eine kleine Grösse ε, so kann man sich bei der Integration der Gleichung auf die erste Potenz von ε beschränken. Die Gleichung hat die Form:

$$\varphi^{(3)} + a\varphi^{(2)} + b\varphi' + \varepsilon(\varphi^{(2)} + a\varphi' + b\varphi) + \varepsilon(d - a)\varphi' = 0,$$

wenn wir:

$$\frac{C_1}{K} = d, \quad \frac{C_1}{K} + \frac{(M_1 G_1 + M_2 G_2)^2}{WK} = a, \quad \frac{(M_1 - M_2)H}{K} = b$$

setzen. Es seien ϱ_1, ϱ_2 die beiden Wurzeln der quadratischen

Digitized by Google

Gleichung $\varrho^2 + a\varrho + b = 0$. Dann kann die zu der Differentialgleichung dritter Ordnung gehörige charakteristische Gleichung geschrieben werden:

$$(\varrho - \varrho_1)(\varrho - \varrho_2)(\varrho + \varepsilon) + \varepsilon(d - a)\varrho = 0.$$

Sie hat, wenn man Grössen von höherer als der ersten Ordnung vernachlässigt, die Wurzeln:

$$\varrho_0 = -\varepsilon, \quad \bar{\varrho}_1 = \varrho_1 + \frac{a-d}{\varrho_1 - \varrho_2}\varepsilon, \quad \bar{\varrho}_2 = \varrho_2 + \frac{a-d}{\varrho_2 - \varrho_1}\varepsilon.$$

und das allgemeine Integral der Differentialgleichung wird:

$$q = C_0 e^{-\varepsilon t} + C_1 e^{\left(\varrho_1 + \frac{a-d}{\varrho_1 - \varrho_2}\varepsilon\right)t} + C_2 e^{\left(\varrho_2 + \frac{a-d}{\varrho_2 - \varrho_1}\varepsilon\right)t}.$$

Da $\varrho_1 - \varrho_2 = \sqrt{a^2 - 4b}$, so wird das Integral:

$$C_0 e^{-\varepsilon t} + e^{-\frac{a}{2}t}\left[C_1 e^{\left(\frac{i}{2}\sqrt{4b-a^2} - \frac{i(a-d)}{\sqrt{4b-a^2}}\varepsilon\right)t} + C_2 e^{\left(-\frac{i}{2}\sqrt{4b-a^2} + \frac{i(a-d)}{\sqrt{4b-a^2}}\varepsilon\right)t}\right],$$

was wir auf die Form bringen können:

$$C_0 e^{-\varepsilon t} + e^{-\frac{a}{2}t}[C_1 \sin kt + C_2 \cos kt],$$

wo

$$k = \tfrac{1}{2}\sqrt{4b - a^2} - \frac{a-d}{\sqrt{4b-a^2}}\varepsilon$$

ist. Befindet sich in dem Stromkreise keine sonstige electromotorische Kraft, so ist $C_0 = 0$ zu setzen; wir können ferner t so zählen, dass auch $C_2 = 0$ wird und erhalten $q = q_0 e^{-(a/2)t} \sin kt$. Befindet sich eine kleine anfängliche electromotorische Kraft e in der Schliessung, welche dem Magnetsystem eine kleine Ablenkung ertheilt, so tritt an Stelle der zweiten Differentialgleichung unseres Systems die Gleichung:

$$iW = (M_1 G_1 + M_2 G_2)\frac{dq}{dt} + e - c\int_0^t i\,dt,$$

die Differentialgleichung dritter Ordnung bleibt dieselbe; die Constante C_1 wird hier e/W und wir erhalten das Integral in der Form:

$$q = \frac{e}{W} e^{-\frac{c}{W}t} + q_0 e^{-\frac{a}{2}t} \sin kt.$$

Diese Erörterung zeigt, dass die Polarisation, falls die über sie zu Grunde gelegten Annahmen richtig sind, d. h. falls

Digitized by Google

die Polarisation erstens durch $c\int_0^t i\,dt$ ausgedrückt wird, und zweitens c/W eine kleine Grösse ist, einen Einfluss auf das beobachtete logarithmische Decrement nur insoweit hat, als die Schwingungsdauer durch sie modificirt wird. Es ist allerdings schwer zu sagen, inwieweit jene Annahmen bei so schwachen Strömen, wie wir sie bei der Dämpfung verwenden, zutreffen. Den gewöhnlichen Anschauungen gemäss würde hier überhaupt keine nennenswerthe Polarisation eintreten können, da wir mit sogenannten unpolarisirbaren Electroden zu thun haben. Vielleicht liefern die jetzt mitzutheilenden Beobachtungsresultate einen Beitrag zur Entscheidung der Frage, ob überhaupt und wodurch eventuell hervorgerufene Polarisation bei schwachen Strömen in Flüssigkeitszellen vom Typus $Zn\,|\,Zn\,SO_4\,aq.\,Zn$ stattfindet. Die Beobachtungen auszuführen wurde mir ermöglicht durch die gütige Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Voller, das seiner Leitung unterstehende Institut für diesen Zweck zu benutzen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte.

Als dämpfender Multiplicator diente ein für die Beobachtungen mit dem Erdinductor bestimmtes Weber'sches Schwingungsgalvanometer mit astatischem Magnetsystem und von beträchtlicher Schwingungsdauer. Die Dauer der einfachen Schwingung war 14,35″ bei offenem, 14,63″ bei geschlossenem Multiplicator. Das auf die Basis 10 bezogene logarithmische Decrement wird, wie schon erwähnt, durch die Formel $\alpha + \beta/W$ dargestellt; α und β sind dabei nicht constant für alle Beobachtungen, sondern schwanken innerhalb gewisser Grenzen; die Luftdämpfungsconstante α hängt von der Temperatur und der sonstigen Beschaffenheit der Luft, und der relativen Lage des Nadelpaares zu den Multiplicatorwindungen ab; die Constante β wesentlich nur von der letzteren. Kleine Aenderungen in der Einstellung des Instrumentes beeinflussen daher die Werthe der Constanten; es kann also nicht ein für alle Beobachtungen constanter Werth dieser Grössen angegeben werden. Was ihre Grössenordnung im allgemeinen betrifft, so schwankte α zwischen den Zahlen 0,01100 bis 0,01500; β war etwa 0,368; wenn W in Ohm ausgedrückt wird. Der Multiplicatorwiderstand betrug bei der Zimmertemperatur von durchschnittlich 18° 1,436 ein-

Digitized by Google

schliesslich der Zuleitungsdrähte. Hiernach ist die Dämpfung eine sehr beträchtliche; bei in sich geschlossenem Multiplicator hat das logarithmische Decrement etwa den Werth 0,2700. Schaltet man also eine Flüssigkeitsmenge von nur *einigen Ohm* Widerstand in den Multiplicatorkreis ein, so muss jedes abweichende Verhalten in Bezug auf die beobachtete im Vergleich zu der zu erwartenden Dämpfung sich ohne weiteres bemerkbar machen. Um so geringe Flüssigkeitswiderstände zu erhalten, bediente ich mich theils eines weiten graduirten Cylinders, dessen Durchmesser ca. 4 cm betrug und in welchem die obere Electrode vertical verschoben werden konnte, theils kleiner Bechergläser, in welchen die rechteckigen Electrodenplatten, durch eine oben aufgelegte Gummiplatte festgehalten, in einem passenden Abstand einander gegenübergestellt werden konnten. Der Abstand betrug bei verschiedenen Versuchen 0,7 bis 2 cm; die Breite der Electroden ca. 3,2 cm; die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit eingefüllt wurde, 2 bis 5 cm. Wir haben also 600 bis 1500 mm^2 wirksamer Electrodenfläche. Zur Untersuchung kamen Lösungen verschiedener Concentration von $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $AgNO_3$.

Wir haben nach den angegebenen Dimensionen der untersuchten Zellen und den Werthen der Galvanometerconstanten eine starke Dämpfung zu erwarten. Es ergab sich nun bei allen angestellten Versuchen das merkwürdige Resultat, dass dies keineswegs der Fall ist, wenn die Electroden aus glatt und blank gefeilten ebenen Platten des betreffenden Metalls bestehen. Vielmehr ist die Dämpfung eine ganz anomale, indem sie verhältnissmässig wenig von der Luftdämpfung verschieden ist, sodass der aus der Dämpfung berechnete Widerstand, welcher kurz als „Dämpfungswiderstand“ bezeichnet werden soll, gegenüber dem wahren Widerstand der Zelle sehr gross ist. Die ersten Messungen, an denen sich dies auffallende Verhalten zeigte, wurden in dem oben erwähnten graduirten Cylinder mit einer ca. 5,9 % wässerigen $ZnSO_4$-Lösung angestellt; als Electroden dienten kreisförmige glatt und blank polirte nichtamalgamirte Zinkplatten. Der Durchmssser der Electroden betrug 38,6 mm; ihr Abstand 1,5 cm. Darnach würde mit den Kohlrausch'schen Werthen des Leitungsvermögens der Widerstand der Zelle bei Zimmertemperatur etwa 6 Ω betragen;

Digitized by Google

der Gesammtwiderstand des Stromkreises also ca. 7,436 Ω. Es wurden nun z. B. folgende Beobachtungen gemacht:

	I	II	III
log. Decr. bei offenem Kreis	0,01446	0,01137	0,01226
log. Decr. bei geschlossenem Kreis mit Electrolyten	0,01666	0,0165	0,01375

Diese Beobachtungen, die willkürlich aus zahlreichen gleichen herausgegriffen, zeigen den numerischen Betrag der oben im allgemeinen gekennzeichneten Anomalie und gleichzeitig, dass dieselbe im einzelnen noch ziemlich verschieden ausfällt. Es lag nun nahe, um festzustellen, ob diese Anomalie den Charakter eines Uebergangswiderstandes hat, ihr Verhalten zum Ohm'schen Gesetz zu prüfen. Dabei diente als electromotorische Kraft theils die kleine Potentialdifferenz, die in der Zelle selbst infolge nicht völlig zu beseitigender ungleicher Oberflächenbeschaffenheit der Electroden zuweilen auftrat, theils durch Abzweigung oder Thermoelemente hergestellte electromotorische Kräfte. Es zeigte sich hier dasselbe Verhalten; und der Zellenwiderstand, der aus der durch Einschaltung bekannter Widerstände herbeigeführten Stromschwächung berechnet wurde, erwies sich fast immer in naher Uebereinstimmung mit dem Dämpfungswiderstand; die Grössenordnung war immer dieselbe. So wurde auf diesem Wege die Beobachtung II 55 Ω, bei III 264 Ω gefunden, während die entsprechenden Dämpfungswiderstände 72 Ω, resp. 270 Ω betragen. Die Uebereinstimmung ist eine befriedigende, wenn man die Schwierigkeit bedenkt, so grosse Widerstände genau mit der Dämpfungsmethode zu bestimmen. Die Methode gestattet bekanntlich genaues Arbeiten nur für mässige Widerstände.

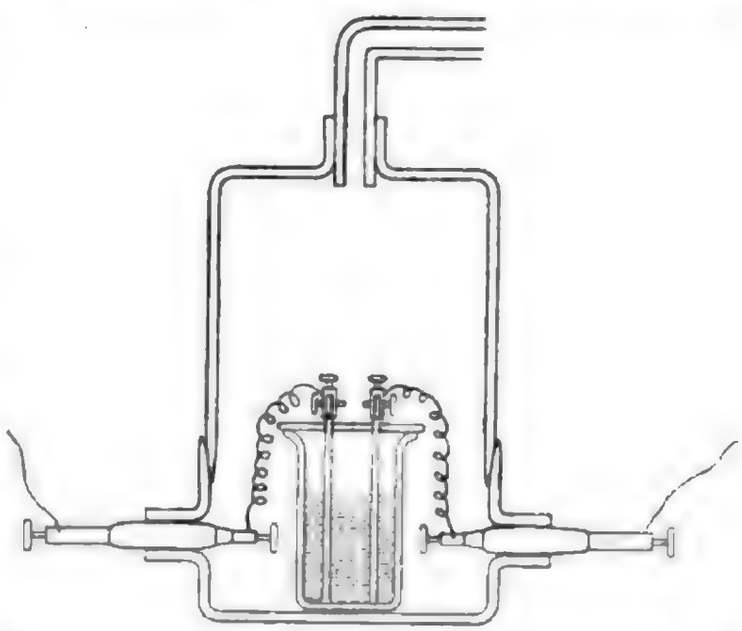
Das vorstehend beschriebene anomale Verhalten von Electrolytzellen des Typus Zn | $ZnSO_4$ aq. | Zn gegenüber schwachen Strömen ist, wie ich beim Durchgehen in der Literatur fand, übrigens gelegentlich schon von anderen Beobachtern bemerkt, aber nicht genauer untersucht worden; so von Colley[1]) in einer salpetersauren Silberlösung zwischen Electroden aus seiner Angabe nach electrolytisch reinem Silber gelegentlich einer

1) Colley, Pogg. Ann. **157.** p. 392. 1876.

Digitized by Google

Untersuchung über die Arbeitsleistungen in einer Kette; er benutzte als Stromquelle dabei ebenfalls die schwache electromotorische Kraft, die in der Zelle infolge nicht ganz gleicher Beschaffenheit der Electroden ihren Sitz hatte; ferner von Jahn[1]), welcher einen anomalen Uebergangswiderstand in einer Antimonlösung zwischen Antimonelectroden fand.

Man könnte zunächst vermuthen, die Erscheinung habe ihren Grund in der von der Flüssigkeit absorbirten Luft, welche auf den Oberflächen der Electroden verdichtet eine für schwache electromotorische Kräfte schwer zu durchbrechende, also einen grossen Widerstand bietende Schicht bildet. Eine Veranlassung zu dieser Annahme lag in der Wahrnehmung, dass, wenn man die Zelle unverändert im Zimmer (natürlich gegen äussere Verunreinigungen geschützt) stehen liess, immer eine Vergrösserung des Dämpfungswiderstandes, constatirt wurde. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, wurde die Flüssigkeit unter der Luftpumpe von der absorbirten Luft befreit und darauf die Dämpfung beobachtet. Zu diesem Zwecke wurde als Flüssigkeitszelle ein kleines Becherglas mit rechteckigen darin stehenden Electroden verwandt, welche oben durch einen auf dem Becherglase liegenden Gummideckel hindurchgingen und mit Klemmschrauben versehen waren, behufs Zuführung des Stromes. Dieses Becherglas wurde in ein weiteres Gefäss gestellt, dessen Einrichtung aus der Figur ersichtlich ist. Es besteht aus zwei Theilen, einem Boden und einer darauf mittels Schliff und Einfettung luftdicht aufzusetzenden Glocke. Die letztere wird vermittels des durchbohrten Glasstöpsels mit der Luftpumpe verbunden. Der Boden



1) Jahn, Wied. Ann. **31.** p. 939. 1887.

Digitized by Google

ist mit zwei seitlichen Oeffnungen versehen, durch welche Stöpsel mit eingeschmolzenem Platindraht hindurchgehen, innen und aussen mit je einer Klemmschraube versehen, um die Verbindung der Zelle mit dem übrigen Stromkreis herzustellen. — Nachdem die Zelle mit $ZnSO_4$-Lösung vom specifischen Gewicht 1,065 gefüllt und mit blank gefeilten und glatt polirten Zinkplatten als Electroden versehen war, wurde an der Luft zuerst das logarithmische Decrement 0,02608 beobachtet; das logarithmische Decrement der Luftdämpfung betrug an diesem Tage 0,01289. Der Dämpfungswiderstand ist also diesmal verhältnissmässig klein. Luftleer gepumpt ergab die Zelle das logarithmische Decrement 0,01981, und am nächsten Tage, nachdem sie unverändert mit der Luftpumpe in Verbindung geblieben war, 0,02146, während das zu der Luftdämpfung gehörige logarithmische Decrement an diesem Tage zu 0,01392 gefunden wurde. Aehnliche Resultate wurden an den darauffolgenden Tagen erhalten, die speciell aufzuführen weiter kein Interesse hat. Es sei nur soviel bemerkt, dass die Dämpfung im einzelnen oft plötzliche Aenderungen zeigte, deren nähere Gründe schwer anzugeben sind; die Grenzen, innerhalb deren das logarithmische Decrement schwankte, waren 0,02373 und 0,01800, und zwar traten diese Unregelmässigkeiten ohne Unterschied sowohl bei den Beobachtungen an der Luft wie unter der Luftpumpe auf. In jedem Falle ist der Dämpfungswiderstand im Vergleich zum Widerstand der Zelle, welcher immer nur einige Ohm betrug, ein grosser, selbst bei den stärksten Dämpfungen immer noch ca. zehnmal so gross wie der letztere; und es konnte keinerlei Unterschied im Verhalten der Zelle an der Luft und unter der Luftpumpe aufgefunden werden. — Bei einem späteren Versuche wurde eine concentrirte Zinkvitriollösung längere Zeit ausgekocht; die blanken Zinkelectroden lagen, bevor sie in das Becherglas mit der Lösung gebracht wurden, in siedender Zinkvitriollösung; um nach Möglichkeit Luftaufnahme zu hindern, war die Flüssigkeit mit einer Oelschicht bedeckt. Es ergab sich hier das logarithmische Decrement 0,01400 (zugehörige Luftd. 0,01210) und am nächsten Tage bei Wiederholung des Versuches 0,01459 (Luftd. 0,01266). Der Dämpfungswiderstand ist also wieder sehr gross; jedenfalls tritt kein Einfluss des Auskochens der Flüssigkeit im

Digitized by Google

Sinne einer Vermehrung der Dämpfung hervor; eher das Gegentheil. Uebrigens gibt auch Colley an, dass er bei seinen Versuchen durch Auskochen oder durch Auspumpen für Entfernung aller aufgelösten Gase gesorgt habe.

Was die Bestimmung des Widerstandes der Zelle bei den Versuchen mit *blanken* Zinkelectroden nach der Kohlrausch'schen Methode anlangt, so ist diese schwer auszuführen, weil das Telephon nicht zum Schweigen zu bringen ist und auch das Minimum sehr undeutlich ist. Hierbei ist man daher auch gar nicht sicher, ob die Minimumeinstellung wirklich den richtigen Widerstand ergibt, es scheint vielmehr, als ob bei blanken Zinkelectroden auch bei der Brückenmethode mit Wechselstrom und Telephon der Widerstand der Zelle sich etwas zu hoch ergibt. Bei den vorstehenden Beobachtungen waren solche genaueren Widerstandsmessungen der Zelle auch weiter nicht erforderlich, weil der Widerstand aus den ungefähren Dimensionen und der bekannten Concentration der Lösungen mit hinreichender Sicherheit geschätzt werden konnte um die grosse Abweichung des Dämpfungswiderstandes von dem wahren Widerstand der Zelle festzustellen.

Nachdem die vorstehend beschriebenen Versuche zu dem Resultate geführt hatten, dass ein Einfluss der absorbirten Luft auf das Verhalten der Zelle gegenüber schwachen Strömen sich nicht nachweisen liess, lag der Gedanke nahe, nunmehr unter sonst ungeänderten Verhältnissen die Rolle, welche die Beschaffenheit der Electroden bei der Erscheinung spielt, genauer festzustellen. Einmal konnte vermuthet werden, dass es auf die Reinheit des Metalls ankommt in dem Sinne, dass bei reinem electrolytisch niedergeschlagenen Zink der anomale Dämpfungswiderstand nicht auftritt; sodann musste sich naturgemäss die Annahme aufdrängen, dass die glatte Beschaffenheit der Oberfläche der Electroden an der beobachteten Anomalie der Leitung wesentlich betheiligt sei. Endlich musste auch das Verhalten des *amalgamirten* Zinks in Betracht gezogen werden. Die daraufhin angestellten Versuche führten, wie aus den weiter unten mitzutheilenden Beobachtungen hervorgehen wird, zu einem bestimmten Ergebniss. Wurden nämlich die Zinkplatten mit einer Schicht electrolytisch niedergeschlagenen Zinks bedeckt und dann in die Lösung gebracht,

Digitized by Google

so zeigte sich eine sehr wesentliche Vermehrung der Dämpfung, also eine Verminderung des Dämpfungswiderstandes. Die Grösse derselben hängt ganz von der Oberflächenbeschaffenheit der electrolytischen Schicht ab. Je feiner, dichter und gleichmässiger dieselbe ist, um so grösser ist der Dämpfungswiderstand der Zelle, um so mehr nähert sich also das Verhalten derselben dem Verhalten bei glatter Metalloberfläche: es ist dies gleichzeitig ein Beweis dafür, dass die Reinheit des Metalls an sich von keiner wesentlichen Bedeutung ist. In dem Maasse, wie die Cohärenz der erzeugten electrolytischen Schicht loser wird, je mehr sich also der erzeugte electrolytische Niederschlag in pulveriger und schwammiger Form darstellt nimmt die Dämpfung zu, d. h. vermindert sich der anomale Dämpfungswiderstand, bis es endlich eine bestimmte Dichte des zum Niederschlag verwendeten Stromes aufzufinden gelingt, bei welcher die Anomalie ganz beseitigt ist und die Zelle somit auch bei den schwächsten durch die Magnetschwingungen inducirten Dämpfungsströmen ihren normalen Widerstand ohne jeden scheinbaren Uebergangswiderstand besitzt. Diese Stromdichte hängt natürlich nur von der vorherigen Beschaffenheit der Electroden ab, sodass sich darüber vorläufig keine näheren Angaben machen lassen. Parallel mit dieser allmählichen Beseitigung der Anomalie der Dämpfung geht die Beobachtung, dass bei der Widerstandsbestimmung nach der Kohlrausch'schen Wechselstrommethode mit Telephon das Tonminimum mehr und mehr sich bestimmt markirt und schliesslich ein fast völliges Erlöschen des Tones erzielt wird. In derselben Weise wirkte natürlich ein constanter Strom, welchen man einige Zeit lang direct durch die Zelle schickt. Es zeigt sich sogleich bei darauf angestellter Dämpfungsbeobachtung eine mehr oder weniger beträchtliche Vergrösserung der Dämpfung, je nach der Dauer und Stärke des durch die Zelle geschickten Stromes. Ferner tritt, sobald man die Zelle unverändert stehen lässt und darauf wieder untersucht, eine mit der Zeit fortschreitende Wiederausbildung des anomalen Dämpfungswiderstandes ein, sodass also der Widerstand der Zelle nur kurze Zeit nach Herstellung der electrolytischen Schicht ein normaler bleibt.

Ganz ähnlich ist die Wirkung, welche das *Amalgamiren*

Digitized by Google

des Zinks hervorbringt. Sind die blanken Zinkelectroden frisch amalgamirt, so zeigt sich eine ganz wesentliche, ja unter Umständen vollständige Beseitigung der anomalen Dämpfung, welche aber nur sehr kurze Zeit nach Herstellung der Amalgamirung vorzuhalten scheint, indem zuerst ein ziemlich rasches Anwachsen des Dämpfungswiderstandes eintritt.

Ueberzieht man die Electroden mit einer dichten cohärenten feinkörnigen electrolytischen Schicht, so beträgt der scheinbare Uebergangswiderstand im allgemeinen einige Ohm, wie folgende Beobachtungen zeigen, bei denen das logarithmische Decrement und der nach der Kohlrausch'schen Methode mit Wechselstrom und Telephon bestimmte Widerstand einander gegenübergestellt sind und die Zelle aus einem kleinen mit 6,2 proc. Zinkvitriollösung gefüllten Becherglas bestand, in welchem die rechteckigen Electroden von 3,2 cm Breite einander gegenüberstanden; der Abstand der Electroden und die Höhe, bis zu welcher die Lösung eingefüllt wurde, war bei den verschiedenen Beobachtungen verschieden; die Höhe betrug 2 bis 5 cm, der Abstand zwischen 0,8 und 1,5 cm.

6.2 proc. Zinkvitriollösung mit electrolytisch überzogenen Zinkelectroden.

No.	log. Decr.	Widerst. mit Telephon	Widerst. ber. aus der Dämpfung	No.	log. Decr.	Widerst. mit Telephon	Widerst. ber. aus der Dämpfung
1	0,0611	3,182	6,18	6	0,07010	—	4,95
2	0,07695	2,2	4,15	7	0,0702	3,16	4,96
3	0,05949	2,925	6,61	8	0,05056	4,56	8,35
4	0,05376	3,5	7,54	9	0,06685	3,56	5,32
5	0,04805	4,67	8,87	10	0,05316	3,67	7,71

Es scheint hierbei, dass auch die Messungen des Widerstandes der Zelle mit Wechselstrom und Telephon etwas von der Beschaffenheit der Oberfläche der Electroden abhängig sind, indem auch nach dieser Methode bestimmt die Widerstände sich grösser ergeben, wenn die Dämpfungsmethode grössere Werthe liefert. Dies ist auch schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil die Zunahme der Deutlichkeit des Tonminimums, resp. das Verschwinden des Tones der Abnahme des Dämpfungswiderstandes parallel geht. Jedenfalls aber sind die nach der Wechselstrommethode gefundenen Widerstandswerthe als *obere Grenze* für den wirklichen Zellenwider-

Digitized by Google

stand anzusehen; und diese *obere* Grenze kommt dem letzteren ziemlich nahe, sodass die vorstehende Tabelle für unseren Zweck genügt. Ich konnte diese Frage vorläufig nicht genauer untersuchen, weil mir ein für genaue Messung der Dimensionen der Flüssigkeit geeignetes Gefäss fehlte; ich hoffe darauf zurückkommen zu können, sobald mir ein solches zur Verfügung steht.

Dass der zu dem normalen Widerstand der Flüssigkeitszelle hinzutretende Widerstand seinen Sitz wirklich nur auf den Uebergangsstellen zwischen Electroden und der Flüssigkeit hat und nicht etwa in dieser selbst, folgt schon indirect aus dem Umstand, dass seine Grösse nur von der Beschaffenheit der Electrodenoberfläche abhängig ist und durch geeignete Behandlung derselben innerhalb sehr weiter Grenzen von 0 bis mehreren Hundert Ohm variirt werden kann, letzteres natürlich nur bei sehr schwachen Strömen von der Grössenordnung der Dämpfungsströme, weil diese keine nennenswerthe electrolytische Ausscheidung herbeiführen; man kann es aber auch direct dadurch nachweisen, dass man unmittelbar hintereinander die Dämpfung bei zwei verschiedenen Abständen der Electroden beobachtet. In dem Falle, dass der anomale Dämpfungswiderstand sehr gross ist, sodass der eigentliche Flüssigkeitswiderstand gegen ihn fast verschwindet, darf die Aenderung der Electrodenentfernung keinen wesentlichen Einfluss anf das logarithmische Decrement der Schwingungen haben: in dem Falle, dass die Anomalie zwar vorhanden ist, aber nur wenige Ohm beträgt, muss die Differenz der aus den zugehörigen logarithmischen Decrementen berechneten Werthe der Widerstände der Zelle gleich dem Widerstand der Flüssigkeitsschicht sein, um welche die Zelle durch die Aenderung des Electrodenabstandes vermehrt resp. vermindert wird. Beides wurde durch die Beobachtung bestätigt. So fand sich bei grossem Dämpfungswiderstand für 2,5 cm Electrodenabstand in dem graduirten Cylinder das logarithmische Decrement 0,01838, für 1,5 cm 0,01876. — Um den zweiten Fall zu prüfen, wurde zwischen amalgamirten Zinkelectroden Zinkvitriollösung vom Procentgehalt 6.2 in den Cylinder gegeben [illegible] der [illegible] nach der Horsford'schen Methode der Widerstand von [illegible] Gal[illegible]sigkeitsschicht auf 3,7 Ω ermittelt. Es wurde da-

Digitized by Google

bei die obere Electrode est in 2,5 cm, sodann in 1,5 cm Abstand von der unteren gebracht. Vor und nach dieser Widerstandsermittelung mit constantem Strom wurde je eine Dämpfungsbeobachtung ausgeführt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

No.	log. Decr. bei 1.5 cm El.-Abst.	log. Decr. bei 2,5 cm El.-Abst.	log. Decr. d. Luftdämpfung	dar. Widerstand des Stromkreises für 2.5 cm Abstand	dar. Widerstand des Stromkreises für 1,5 cm Abstand	Differenz beider Werthe
1	0,04464	0,03671	0,01222	14,86 S.E.	11,23 S.E.	3,63 S.E.
2	0,05733	0,0437	0,01222	11,56 S.E.	8,06 S.E.	3,5 S.E.

Die Uebereinstimmung ist zwar nur eine mässige; aber die Abweichungen erklären sich hinlänglich dadurch, dass der Cylinder nicht zur genauen Einstellung eingerichtet war, ferner durch die Veränderlichkeit des Dämpfungswiderstandes an sich. Es ist noch zu bemerken, dass vor der Beobachtung Nr. 2 längere Zeit hindurch ein constanter Strom zuerst in der einen. dann in der anderen Richtung durch die Zelle geschickt wurde, wodurch die Vergrösserung der Dämpfung hervorgerufen wurde.

In welcher Weise die Dämpfung durch längeres unverändertes Stehenlassen der Zelle abnimmt, zeigen z. B. folgende Beobachtungen. Eine mit electrolytisch überzogenen Zinkelectroden versehene Zelle hatte zuletzt das logarithmische Decrement 0,06581 ergeben; sie stand darauf 14 Tage lang vor äusseren Verunreinigungen geschützt unter der Glasglocke und ergab nach dieser Zeit bei der Dämpfungsbeobachtung das Decrement 0,02698 (Luftd. 0,01429); die Telephonbrückenbestimmung lieferte den Widerstand 4,601. Darauf wurde ein constanter Strom 10 Minuten hindurch in der einen, 10 Minuten hindurch in der anderen Richtung durch die Zelle geschickt; die hiernach angestellte Beobachtung ergab das logarithmische Decrement 0,03946. Dieselbe Zelle stand darauf wieder zwei Tage lang unverändert, wodurch das logarithmische Decrement von Neuem auf 0,02996 sank. Die Telephonbrückenbestimmung ergab diesmal 4,56, also bis auf 1 Proc. in Uebereinstimmung mit der ersten Bestimmung.

Digitized by Google

Endlich mögen noch einige Beobachtungen angeführt werden, aus denen hervorgeht, dass man durch fortgesetzte Electrolysirung und Anwendung grösserer Stromdichten schliesslich dahin gelangt, dass der durch die Dämpfungsbeobachtung ermittelte Widerstand innerhalb der Grenzen der bei der Widerstandsbestimmung von Electrolytzellen vorkommenden Fehler in Uebereinstimmung mit dem nach der Telephonbrückenmethode erhaltenen Werth steht.

Es wurde hierbei zuerst eine Lösung vom specifischen Gewicht 1,165 angewendet; mit blanken glatten Zinkelectroden wurde zunächst das logarithmische Decrement 0,02081 erhalten, welches durch Stehenlassen der Zelle bis auf 0,01895 sank. Darauf wurden einige Tage hindurch schwächere Ströme, von 0,18 bis 0,6 A. zur Electrolysirung der Zinkplatten benutzt, hierdurch gelang es allmählich das logarithmische Decrement bis auf 0,0951 zu steigern. An dem Tage, welcher auf diese Beobachtung folgte, war das logarithmische Decrement wieder auf 0,05655 gesunken; nachdem ein Strom von 1,9 A. längere Zeit durch die Zelle gegangen war, stieg das logarithmische Decrement wieder bis auf 0,1052. Um frische Lösung zu verwenden, wurde darauf jede Electrode eine halbe Stunde lang durch einen Strom von 2 A. electrolysirt und darauf in das Becherglas frische Lösung derselben Concentration gebracht. Es ergab sich das logarithmische Decrement 0,1122, woraus als Widerstand der Zelle 2,237 berechnet wurde, während die Telephonbrückenbestimmung 2,22 mit einer Genauigkeit von 1 Proc. lieferte.

Dieselben Electroden wurden darauf[1]) in eine *concentrirte* Zinkvitriollösung gebracht. Es fand sich das logarithmische Decrement gleich 0,0930 (Luftd. 0,01377); die Telephonbrückenbestimmung ergab 2,045 Ω. Nachdem einige Minuten hindurch ein Strom von 0,6 A. durch die Zelle gegangen war, betrug das logarithmische Decrement 0,1043, welches bald wieder abnahm. Alsdann wurde in jeder Richtung ca. 20 Minuten lang ein Strom von 0,6 A. durch die Zelle geschickt, wodurch das logarithmische Decrement auf 0,1162 stieg. Es würde sich hieraus etwa 2,1 Ω für den Widerstand der Zelle

1) Zwei Tage später.

Digitized by Google

ergeben. Bei einer späteren Beobachtung endlich fand sich für die Zelle das logarithmische Decrement 0,1071; es wurde, als 2,5 Ω metallischer Widerstand in den Multiplicator eingeschaltet wurde, ebenfalls 0,1071 für das logarithmische Decrement gefunden, sodass hiernach der Widerstand der Zelle 2.5 Ω betragen würde. Die Telephonbrückenbestimmung, welche unmittelbar nach der Dämpfungsbeobachtung ausgeführt wurde, ergab 2,53 Ω.

Diese Beobachtungen zeigen also im einzelnen den oben im allgemeinen charakterisirten Gang der Erscheinung. Die Fläche der Electroden betrug bei den vorstehenden Versuchen ca. 10 cm^2.

Analoge Beobachtungen wurden nun mit einer 6,4 proc. $CuSO_4$-Lösung zwischen Kupferelectroden angestellt. Mit blankgefeilten Kupferplatten ergab sich das logarithmische Decrement 0,02601 bei der ersten Beobachtung, während die Telephonbrückenbestimmung 5,26 Ω lieferte. Am nächsten Tage war das logarithmische Decrement auf 0,01976 gesunken (Luftd. 0,01294). Alsdann wurden die Electroden durch einen Strom von 0,45 A. jede ca. 17 Minuten lang electrolytisch überzogen und darauf wieder die Zelle zusammengesetzt; nach der Telephonbrückenbestimmung betrug der Widerstand der Zelle 4,685 Ω; das logarithmische Decrement wurde zu 0,03527 gefunden, der Dämpfungswiderstand also immer noch beträchtlich gross. Zunächst gelang es nicht, durch fortgesetztes Ueberziehen der Electroden mit electrolytischem Kupfer die Dämpfung wesentlich weiter zu steigern; dies glückte erst, nachdem die Kupferplatten amalgamirt worden waren, indem so die erzeugten electrolytischen Schichten loser auf den Electroden auflagen. Hierdurch wurde wieder eine innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtungen hinreichende Uebereinstimmung zwischen der Dämpfungs- und Telephonbrückenbestimmung erzielt. So ergaben sich folgende zusammengehörigen Werthe:

1. Logarithmisches Decrement 0,06232; daraus Widerstand berechnet 6,074; Telephonbrückenbestimmung 6,22.

2. Logarithmisches Decrement 0,05912; 6,5 Ω eingeschaltet ergaben die Dämpfung 0,05911, sodass der Zellenwiderstand 6,5 Ω beträgt; nach der Telephonbrückenbestimmung 6,505.

Digitized by Google

3. Logarithmisches Decrement 0,05625; Dämpfung durch 7 Ω 0,05675, durch 7,5 Ω 0,05405.

Es ergibt sich daraus, dass zufolge der Dämpfung der Zellenwiderstand ca. 7 Ω beträgt; auf der Telephonbrücke ergibt sich 7,03.

Bei den vorstehenden Beobachtungen war die mit der Flüssigkeit in Berührung befindliche Electrodenfläche ca. 700 mm^2; auch der Abstand war etwas grösser als bei den Beobachtungen an Zinkvitriol; daher sind die Widerstände der Zelle grösser als bei jenen.

Genau dasselbe Verhalten wie Zinkelectroden in Zinkvitriollösung und Kupferelectroden in Kupfervitriollösung zeigten Silberelectroden in Silbernitratlösung. Durch gütige Vermittelung des Hrn. Dr. E. Wohlwill war ich in der Lage, von der Norddeutschen Affinerie hierselbst bezogenes electrolytisch reines Silber zu verwenden. Es lag mir daran zu constatiren, dass die Reinheit des Materials von keinem Einfluss auf die Erscheinung ist. Die Silberelectroden waren 2,5 cm breit, ihre Berührungsfläche mit der Flüssigkeit und ihr Abstand waren bei den einzelnen Versuchen verschieden; die Concentration der Lösung war eine mittlere, wurde aber nicht besonders bestimmt, weil sich aus den früheren Versuchen kein Einfluss der Concentration hatte constatiren lassen. Bei blanken Silberelectroden war die Dämpfung sehr gering; das logarithmische Decrement bei eingeschalteter Silbernitratzelle betrug ca. 0,01500, während es bei Luftdämpfung 0,01334 war. Auf der Telephonbrücke zeigte sich wieder, dass das Minimum ziemlich undeutlich war; die Bestimmung ergab 3,27 Ω für den Widerstand der Zelle. Eine Beobachtung am folgenden Tage ergab ungefähr dieselben Werthe. Darauf wurden die beiden Electroden ca. 1 Stunde lang durch einen Strom von 0,1 A. mit einer electrolytischen Silberschicht durch Zersetzung der $AgNO_3$-Lösung überzogen und darauf wieder in eine Zelle mit frischer Lösung gebracht. Bei der darauf folgenden Dämpfungsbeobachtung betrug das logarithmische Decrement 0,02646; die Telephonbrücke lieferte für den Widerstand 1,06 Ω [1]); die Electroden waren etwa 0,65 cm

1) Das Minimum war hier wieder infolge der Electrolysirung sehr markirt, es trat fast völliges Verschwinden des Tones ein.

von einander entfernt; ihre mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Fläche war 625 mm². Nachdem die Zelle unverändert bis zum nächsten Tage gestanden hatte, war das logarithmische Decrement wieder auf 0,0153 gesunken. Die Electroden wurden neuerdings durch einen Strom von 0,25 A. electrolytisch überzogen und in das Becherglas mit der Lösung gebracht; hierauf wurde schon das logarithmische Decrement 0,04004 erhalten; es zeigte sich allerdings binnen verhältnissmässig kurzer Zeit (etwa $^1/_4$ Stunde) eine Abnahme des logarithmischen Decrements bis auf 0,03050 (Luftd. 0,01350); die Telephonbrückenbeobachtung lieferte hier 3,69 Ω. Stehenlassen der Zelle bis zum nächsten Tage hatte wieder ein Sinken des logarithmischen Decrements auf 0,01815 zur Folge (Luftd. 0,0142); nachdem jede Electrode etwa 1 Stunde lang durch einen Strom von 0,35 A. electrolytisch überzogen worden war, war das logarithmische Decrement der wieder zusammengestellten Zelle auf 0,0434 gestiegen; die Telephonbrücke ergab für dieselbe 3,838 Ω (das Verschwinden des Tones war hier so sicher zu beobachten, dass die einzelnen Bestimmungen um weniger als 0,1 Proc. von einander abweichen). Nachdem eine Unterbrechung von einigen Tagen eingetreten war, wurden die Electroden wieder durch einen Strom von 0,45 A. electrolytisch überzogen, wodurch ein logarithmisches Decrement von ca. 0,0510 erzielt wurde, während die Telephonbrücke für dieselbe Zelle 2,39 Ω ergab. Dadurch, dass nach der Brückenbeobachtung einige Minuten lang ein Strom von 0,8 A. nach beiden Richtungen durch die Zelle geleitet wurde, gelang es das logarithmische Decrement auf 0,0825 zu steigern. Am nächsten Tage war das logarithmische Decrement der unverändert gelassenen Zelle wieder auf 0,02732 gesunken; dadurch dass durch die Zelle zu wiederholten Malen, immer einige Minuten, Ströme von ca. 0,8 A. nach beiden Richtungen geleitet wurden, wurde das logarithmische Decrement schliesslich auf 0,09606 gebracht. Dieses würde etwa einem Widerstande von 3 Ω entsprechen, während der auf der Telephonbrücke gemessene Widerstand, wie schon erwähnt, 2,39 Ω betrug. Der scheinbare Uebergangswiderstand war also durch die angegebene Behandlung der Electroden bis auf 0,6 Ω herabgedrückt. Weiter wurden die

Digitized by Google

Versuche mit Silberelectroden in Silbernitratlösung nicht fortgesetzt, weil die erhaltenen Resultate schon völlig hinreichten, um die Analogie des Verhaltens des Silbers mit den übrigen untersuchten Metallen festzustellen und bei Anwendung zu starker Ströme es sich als schwierig erweist, haltbare Silberniederschläge zu erzielen, indem durch Bildung von Silberfäden die Electrode, an welcher der Niederschlag erzeugt wird, sich gewissermaassen vorschiebt, sodass das Silber nicht mehr an der eigentlichen Kathode, sondern in der Flüssigkeit selbst an den schon vorhandenen Silberfäden abgeschieden wird und die Silberfäden schliesslich die Flüssigkeit durchwachsen.

Wie schon oben angegeben, wirkt in gleicher Weise wie das Ueberziehen der Electroden mit einer electrolytischen Schicht desselben Metalles das *Amalgamiren* frischer blanker Metallplatten. Es wurden in dieser Beziehung Versuche mit Zinkplatten in Zinksulfatlösung und Kupferplatten in Kupfersulfatlösung angestellt. Die zu den früheren Versuchen benutzten Zinkplatten wurden zunächst möglichst sorgfältig glatt und blank gefeilt und mit Smirgelpapier polirt, darauf in ein Becherglas gebracht und dieses mit Zinksulfatlösung vom specifischen Gewicht 1,102 gefüllt. Der Abstand der Electroden betrug 0,75 cm, ihre Berührungsfläche mit der Flüssigkeit war 2,95 cm hoch, ihre Breite 3,2 cm. Die so gebildete Flüssigkeitszelle ergab beim Einschalten in den Multiplicator das logarithmische Decrement 0,01831; das logarithmische Decrement der Luftdämpfung betrug 0,01493. Am nächsten Tage wurden die Zinkplatten amalgamirt und wieder in das mit derselben Lösung gefüllte Becherglas gebracht. Der Abstand der Electroden war jetzt 1,25 cm; ihre Breite 3,2 cm.; die Höhe der Berührungsfläche mit der Flüssigkeit 2,9 cm. Es ergab sich nach Einschaltung der Zelle das logarithmische Decrement 0,07816, während das logarithmische Decrement der Luftdämpfung 0,01755 betrug. Der daraus berechnete Widerstand der Zelle wird 4,575 Ω, während der aus den Dimensionen der Flüssigkeitsschicht und dem specifischen Gewicht der Lösung unter Zugrundelegung der in Kohlrausch, Prakt. Physik, für die Temperatur von 17° angegebenen Leitungsfähigkeit (die Zimmertemperatur war etwa 17°) berechnete

Digitized by Google

Widerstand 4,483 ergibt. In Berücksichtigung des Umstandes, dass die Zelle nicht für genaue Längenmessungen eingerichtet war, die angegebenen Dimensionen demnach als natürlich möglichst genau bestimmte Näherungswerthe anzusehen sind, ist diese Uebereinstimmung immerhin befriedigend und berechtigt zu dem Schluss, dass das Amalgamiren frischer, blanker Zinkelectroden die Anomalie des Dämpfungswiderstandes beseitigt. Die Bestimmung desselben Flüssigkeitswiderstandes mittels der Telephonbrücke, welche leider erst einige Stunden nach der Dämpfungsbeobachtung vorgenommen wurde, ergab einen etwa 1,5 Ω zu grossen Widerstand; die unmittelbar nach der Brückenbestimmung vorgenommene neue Dämpfungsbeobachtung zeigte, dass auch das logarithmische Decrement inzwischen auf 0,0661 gesunken war, und die darauf einige Tage mit derselben ungeänderten und vor Verunreinigungen geschützten Flüssigkeitszelle vorgenommenen successiven Beobachtungen zeigten ein andauerndes Abnehmen der logarithmischen Decremente bis auf 0,02985, also dasselbe Verhalten wie electrolytisch überzogene Electroden.

Amalgamirte Kupferelectroden verhielten sich analog. Zunächst wurden blank gefeilte und polirte Kupferplatten aus electrolytisch reinem Kupfer (dasselbe verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Dr. E. Wohlwill) in das Becherglas mit concentrirter Kupfersulfatlösung gebracht, die so gebildete Zelle ergab das logarithmische Decrement 0,0316, während das logarithmische Decrement der Luftdämpfung 0,01467 war und der Zellenwiderstand mit der Telephonbrücke unmittelbar nach der Dämpfungsbeobachtung gleich 3,917 Ω gefunden wurde. Der anomale Dämpfungswiderstand ist also nicht gerade allzu beträchtlich, er beträgt aber immerhin noch ca. 20 Ω. Nachdem die Platten darauf amalgamirt waren und mit derselben Lösung zu einer Zelle zusammengestellt wurden, war das logarithmische Decrement 0,0979, woraus für den Zellenwiderstand 3.056 folgt. Die unmittelbar vor der Dämpfungsbeobachtung vorgenommene Messung auf der Telephonbrücke hatte 3,00 Ω ergeben. Somit scheint auch in diesem Falle durch das Amalgamiren die Dämpfungsanomalie beseitigt.

Das Ergebniss der vorstehend beschriebenen Versuche

Digitized by Google

lässt sich also folgendermaassen zusammenfassen. Gehen durch eine sogenannte unpolarisirbare Flüssigkeitszelle die Dämpfungsströme eines schwingenden Magnets, so entspricht die Dämpfung im allgemeinen nicht dem in der Schliessung befindlichen von den metallischen und zersetzbaren Leitern herrührenden Widerstand, sondern es tritt ein scheinbarer Uebergangswiderstand hinzu, welcher seinen Sitz an den Berührungsflächen der Electroden mit dem flüssigen Leiter hat. Derselbe hängt ab von der Beschaffenheit der Electroden. Sind deren Oberflächen blank und glatt polirt, so ist er sehr beträchtlich; durch Ueberziehen der Electroden mit electrolytischen Schichten wird er vermindert, und zwar in dem Maasse, als die Structur dieser Schichten loser und pulveriger wird; er kann auf diese Weise gänzlich zum Verschwinden gebracht werden. In derselben Weise wirkt das Amalgamiren frisch gefeilter und polirter Metallflächen. Hat man diesen Zustand erreicht, so gehen also auch sehr schwache Ströme durch die Flüssigkeitszelle wie durch einen gewöhnlichen metallischen Widerstand, es ist dann weder Polarisation noch ein Uebergangswiderstand nachzuweisen.

Es ist nun von Interesse, die Grösse der durch den schwingenden Magnet inducirten electromotorischen Kräfte wenigstens annähernd zu schätzen. Es kommt hierbei, da die Schwingungsdauer constant ist, auf die Schwingungsamplitude an. Bei den Beobachtungen betrug die Amplitude meistens im Durchschnitt 100 bis 25 Scalentheile nach jeder Seite des Nullpunktes; die Scala hatte einen unveränderlichen Abstand vom Spiegel; eine Ablenkung von 100 Scalentheilen wurde durch einen Strom von 0,00003576 A. hervorgebracht. In der früher angegebenen Weise wird daraus die electromotorische Kraft, welche einer Schwingung von 100 Scalentheilen nach jeder Seite entspricht, zu 0,0000122 V. berechnet. Die Aichung des Galvanometers wurde, da es nur auf den ungefähren Werth der durch Induction erzeugten electromotorischen Kraft ankam, mit Hülfe von noch wenig gebrauchten (also weit von der Entladung entfernten) Accumulatoren bewirkt, deren electromotorische Kraft gleich 1,95 V. angesetzt wurde. Da im allgemeinen Schwingungen bis zu weniger als 25 Scalentheilen nach jeder Seite beobachtet wurden und das logarithmische

Digitized by Google

Decrement hierbei sich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler als constant erwies, so ergibt sich also, dass selbst bei electromotorischen Kräften von weniger als 0,000003 V. die Ströme die sogenannten unpolarisirbaren Flüssigkeitszellen, wenn nur die Electroden die oben angegebene Beschaffenheit haben, wie gewöhnliche metallische Leiter durchfliessen. Damit ist der Nachweis geliefert, dass es möglich und zwar nicht sonderlich schwierig ist, selbst gegenüber den schwächsten Spannungen, den Uebergangswiderstand vollkommen zu beseitigen. Was nun die Natur dieses Uebergangswiderstandes in den Fällen, wo er auftritt, anlangt, so scheint es verfrüht zu sein, aus den vorliegenden Versuchen eine endgültige Erklärung für denselben abzuleiten. Man könnte wohl, was ich allerdings nur vermuthungsweise aussprechen möchte, hauptsächlich zwei Erklärungsgründe anführen. Entweder tritt zu der Anode dem sich dort abspielenden chemischen Vorgang (Verbindung des Metalls mit SO_4) eine Gegenkraft entgegen, welche mit der Cohäsion der Metallmolecüle zunimmt, wodurch offenbar eine schlechter leitende Uebergangsschicht hervorgerufen werden kann; oder es bildet sich beim Eintauchen der Metallplatten in die Flüssigkeit eine solche vielleicht dadurch, dass die Platten die Flüssigkeit auf ihrer Oberfläche verdichten, ein Vorgang, welchen bekanntlich Wilhelmy[1]) durch Capillaritätsuntersuchungen veranlasst, annehmen zu müssen glaubte. Für die letztere Annahme würde wohl die schnelle Veränderlichkeit des Uebergangswiderstandes mit der Zeit, sowie auch seine Abhängigkeit von der äusseren Structur der Oberfläche sprechen, denn es ist klar, dass ein solcher eventuell vorhandener Verdichtungsvorgang um so leichter und schneller eintritt, je glatter und regelmässiger die Berührungsfläche zwischen dem Metall und der Flüssigkeit ist. Jedoch wird endgültig die Natur dieses Uebergangswiderstandes nur durch weitere experimentelle Untersuchungen aufzuklären sein, weswegen ich diese Vermuthungen nicht weiter verfolgen möchte. Immerhin dürften die vorbeschriebenen Versuche auch aus dem Grunde einiges Interesse beanspruchen, weil sie aufs neue zeigen, dass die Vor-

1) Wilhelmy, Pogg. Ann. **119.** p. 121. 122.

Digitized by Google

gänge in den sogenannten unpolarisirbaren Zellen nicht so einfach sind, wie man gewöhnlich annimmt, was ja auch die kürzlich publicirten Untersuchungen von Koch und Wüllner gezeigt haben. Zu denselben bilden sie gewissermaassen ein Gegenstück insofern, als es sich bei jenen um sehr grosse, bei den vorstehenden Versuchen um sehr kleine electromotorische Kräfte handelt.

Hamburg, Phys. Staatslaboratorium, Mai 1892.

Digitized by Google

VIII. *Ueber die Bewegung der Kraftlinien im electromagnetischen Felde; von Willy Wien.*

Die theoretische Darstellung physikalischer Vorgänge erfordert immer das Vorhandensein von Grössen, welche während des Ablaufes der in Frage stehenden Erscheinungen unverändert bleiben und nur den Ort, den sie einnehmen, wechseln. Sie bieten dann der Vorstellung den Angriffspunkt, an dem sie festhalten kann, ermöglichen deshalb die Uebersicht über das Eigenthümliche der Veränderungen und sind gewöhnlich auch durch bestimmte Benennungen herausgehoben. Die reine Mechanik, welche als constanten Begriff zunächst die Masse einführte und auf ihn sich stützte, hielt es nichtsdestoweniger für nützlich noch andere, wie die lebendige Kraft, das Rotationsmoment, den Schwerpunkt etc. einzuführen, welche bei gewissen Bewegungen unverändert bleiben. Ein besonders gutes Beispiel für die Erleichterung der Vorstellung durch die Einführung solcher Begriffe ist die Wirbellinie, welche bei der allgemeinsten Bewegung einer reibungslosen und nicht zusammendrückbaren Flüssigkeit mit denselben Flüssigkeitstheilchen verbunden bleibt und bei ihrer Fortbewegung das Charakteristische der Flüssigkeitsbewegung zur Anschauung bringt. Da die Aufgabe physikalischer Theorien nur darin bestehen kann, die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in der Weise zusammenzufassen, dass eine möglichst vollkommene Anschauung verbunden mit einer genügenden Uebersicht der betrachteten Veränderungen möglich wird, so ist ihr Geschäft beendet, sobald sie durch scharfe Begriffsfassung dem Vorstellungsvermögen so weit zu Hülfe kommt, dass der Verlauf der Vorgänge vorausgesehen werden kann.

So ist das Maxwell'sche electromagnetische System, wenigstens für ein grosses Gebiet vollständig bekannter Erscheinungen eine Theorie, welche die thatsächlichen Vorgänge in einfacher und vollständiger Weise darstellt. Aber die Grundbegriffe desselben sind, namentlich in den Darstellungen von Maxwell selbst, nicht genügend definirt und dieser Mangel

Digitized by Google

hat das Verständniss der ganzen Theorie lange Zeit sehr erschwert.

Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, dass Maxwell die Absicht hatte, sein electromagnetischs System auf der Grundlage der Newton'schen Mechanik aufzubauen. Aber alle diese Versuche sind als nicht gelungen zu bezeichnen, weil die mechanischen Systeme, durch welche man die electromagnetischen Wirkungen darstellen kann, zu verwickelt ausfallen, oder besondere hypothethische Voraussetzungen erfordern und deshalb den ersten Anforderungen an eine Theorie nicht mehr entsprechen.

Es scheint deshalb dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntniss am angemessensten zu sein, wenn wir das Maxwell'sche System als in sich abgeschlossen betrachten, welches ganz analog dem der reinen Mechanik auf möglichst scharf und einfach gefasste Begriffe aufzubauen ist. Die beiden Systeme sind dann untereinander zunächst nur durch den Energiebegriff verbunden, der durch eine Reihe gut gekannter Umwandlungen von dem einen zum andern führt. Eine in sich geschlossene Darstellung des Maxwell'schen Systems ist von Heaviside[1]) und Hertz[2]) gegeben, indem als grundlegende Begriffe die electrischen und magnetischen Kräfte, und als Hülfsbegriffe die entsprechenden Polarisationen eingeführt werden. Aus ihnen lässt sich eine vollständige Darstellung der bisher vollständig gekannten thatsächlichen Vorgänge geben, indem die Differentialgleichungen aus einer gegebenen Vertheilung des Zustandes seine zeitliche Aenderung abzuleiten erlauben.

Obwohl nun die Vollständigkeit der Darstellung nichts zu wünschen übrig lässt, fehlt ihr der unveränderlich bleibende Begriff, welcher es erst der Vorstellung ermöglicht, eine Uebersicht des Gesammtverlaufes zu gewinnen.

Zwar ergeben sich auch aus den Maxwell'schen Gleichungen constant bleibende Grössen, das Quantum wahrer Electricität und wahren Magnetismus nach der Definition von Hertz und die Energie des Feldes, aber sie genügen nicht,

1) Heaviside, Phil. Mag. Febr. 1888.
2) Hertz, Gött. Nachr. 1. März 1890.

Digitized by Google

durch Ortsveränderungen das Maxwell'sche System darzustellen.

Man kann aber die verlangte Constanz der Kraftlinie selbst zuschreiben, wenn man gleichzeitig festsetzt, dass die vorgeschriebenen Veränderungen des electromagnetischen Feldes durch stetige Ortsveränderungen der Kraftlinien hervorgerufen werden. Die Fortbewegung selbstständiger Kraftlinien im Raume, hat schon Faraday sich vorgestellt und später Poynting benutzt (welcher sie indessen mit der Fortbewegung der Energie identificirte und keine feste Definition gab). Sie kann in verschiedener Weise gedacht werden. Man kann sich unter den Kraftlinien bestimmte Zustände denken, welche von einem Theilchen des tragenden Substrats zum anderen übergehen oder man kann sich vorstellen, dass die Kraftlinien unveränderliche, an den Theilen eines hypothetischen Substrats haftende Zustände seien, so lange nicht durch Anwesenheit der leitenden Körper ihre Energie in Wärme umgesetzt wird. Eine Veränderung des Feldes wird dann durch bestimmte Bewegungen der Punkte des Substrats hervorgerufen, welche die ihnen anhaftende Kraftlinie mit sich fortziehen. Es ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung, zu erforschen, wie weit sich die Veränderungen des Feldes durch solche Bewegungen der Kraftlinien darstellen lassen. Dabei werden sich die Beschränkungen zeigen, welchen diese Darstellungsweise unterworfen ist.

§ 1. Grössen, deren Quantum in dem electromagnetischen System unverändert bleibt.

Zu den Grössen, deren Quantum der Zeit nach unveränderlich ist, gehören, wie erwähnt, die Mengen wahrer Electricität und wahren Magnetismus; ferner die Energie, wenn die Verminderung und Vermehrung des Energievorrathes durch fremde Einflüsse mit in Betracht gezogen wird. Ihre Veränderung des Orts ist an stetige Bewegung gebunden. Unter welchen Bedingungen die Energie sich dieser Auffassung unterwirft, habe ich in einer früheren Arbeit gezeigt. [1]) Bezeichnet man das in einem einfach zusammenhängenden geschlossenen Raume enthaltene Quantum mit M, so ist unsere Voraussetzung an die Existenz der Gleichung gebunden

1) Wien, Wied. Ann. **45.** p. 685. 1892.

Digitized by Google

$$\frac{\partial M}{\partial t}\,dt = -\int ds\,(\mathfrak{u}\cos n\,x + \mathfrak{v}\cos n\,y + \mathfrak{w}\cos n\,z)\,dt$$

$$= \iiint\left(\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{w}}{\partial z}\right) dt\,dx\,.\,dy\,.\,dz,$$

wo die Integration über die Oberfläche des geschlossenen Raumes zu erstrecken ist, dessen Element ds und nach innen gerichtete Normale n ist.

Die gerichteten Grössen $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ haben den Charakter von Strömungen, weil dieselben die Strömungen einer Flüssigkeit darstellen, wenn unter M die in dem geschlossenen Raume enthaltene Flüssigkeitsmenge verstanden ist.

Durch Festsetzung des Raumes und der Grösse $\partial M/\partial t$ sind die Grössen $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ im allgemeinen Falle nicht eindeutig bestimmt. Denn, physikalisch gesprochen, können ausser den Strömungen, welche die zeitliche Aenderung des Gesammtquantums in dem geschlossenen Raume bedingen, noch Strömungen vorhanden sein, welche dem Inhalte ebensoviel zuführen als von ihm forttragen. Mathematisch gesprochen können wir unter dem Integralzeichen eine stetige Function hinzuaddiren, deren Oberflächenintegral verschwindet, und deren Werth sich anf die Grössen $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ vertheilen lässt. Wenn man unter M den Energiewerth versteht, den man vollständig kennt, wenn das System physikalisch vollständig gegeben ist, so werden sich auch die Grössen $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ in diesem Falle eindeutig bestimmen lassen. Bei dem electrischen und magnetischen Quantum fehlt die Controlle, welche man bei dem Energiewerth durch passende Verwandlungen in andere Arbeitsformen anstellen kann, und die Vieldeutigkeit, die darin liegt, dass den electrischen Strömungen, welche die Veränderungen das Quantums darstellen, noch solche überlagert sein können, welche den Vorrath unverändert lassen, muss man sich durch besondere Festsetzungen gehoben denken.

Der Begriff des electrischen und magnetischen Quantums ist für die Darstellung der electromagnetischen Vorgänge lange Zeit grundlegend gewesen. Aber er ist für allgemeine Vorgänge nicht ausreichend, weil er in den Grundgleichungen Maxwell's nicht explicite vorkommt, sondern erst durch mathematische Operationen abgeleitet werden muss. Daher kommt es, dass z. B. im freien Aether, wo sich nach Max-

Digitized by Google

well ein wesentlicher Theil der beobachtbaren electromagnetischen Vorgänge abspielt, das electrische und magnetische Quantum niemals von Null verschieden ist und deshalb auch kein Mittel bietet, die dort vor sich gehenden Veränderungen zur Anschauung zu bringen.

Der Energiebegriff ist zur Darstellung dieser Erscheinungen weit geeigneter, weil er überall, wo electrische und magnetische Kräfte vorkommen, einen von Null verschiedenen Werth hat. Er muss aber ebenfalls erst aus den Grundgleichungen abgeleitet werden und ist zur vollständigen Darstellung der Veränderungen nicht ausreichend, weil in die Strömungscomponenten, welche die Veränderungen anzeigen, sowohl die electrischen als die magnetischen Kräfte gleichzeitig eingehen, also die gesonderten Veränderungen jeder von beiden hieraus nicht zu entnehmen sind.

Will man daher daran festhalten, die Vorgänge durch räumliche Veränderungen der Zeit nach constanter Grössen zu verfolgen, so muss man den in den Grundgleichungen auftretenden Kräften oder Polarisationen eine solche Constanz zuschreiben, die sich naturgemäss auf Isolatoren beschränkt; während in den Leitern eine thatsächliche Zerstörung der Kraftlinien eintritt. Eine solche Beschränkung auf die Vorgänge in Isolatoren hat sich auch für die Grundgleichungen in der Form des Princips der kleinsten Wirkung als nothwendig gezeigt, aus der sich die Maxwell'schen Gleichungen ergeben [1]).

§ 2. Definition der Bewegung der Kraftlinien.

Um eine eindeutige, stetige Bewegung der Kraftlinien definiren zu können, müssen wir einen isolirenden, mit gegebenen, veränderlichen electrischen Zuständen erfüllten Raum, durch geschlossene Flächen so zerlegt denken, dass innerhalb einer solchen sich keine Flächendichtigkeit wahrer Electricität befindet oder nach der Anschauung Faraday's keine freien Enden von Kraftlinien liegen. Wenn wir, der einfachen Vorstellung halber, die Kraftlinien fest verbunden denken mit einem unterstellten Substrat, so wird gefordert, dass die gegebenen Veränderungen herbeigeführt werden durch eine stetige

1) v. Helmholtz, Sitzungsber. der Berl. Akad. 12. Mai 1892.

Digitized by Google

Bewegung dieses Substrats, welches die ihnen anhaftenden Kraftlinien mit sich fortzieht. Die Kraftlinien selbst sollen, wie in den Darstellungen von Hertz, den Polarisationen überall parallel laufen. Ihre Anzahl an einer Stelle des Raumes ist das Product aus einem senkrecht zu ihrer Richtung liegenden Flächenelement mit der Grösse der dort herrschenden Polarisation, und die Anzahl in einem Flächenelemente dividirt durch dessen Grösse gibt die Dichtigkeit der Kraftlinien an der betreffenden Stelle und misst die Stärke des Feldes.

Die allgemeinen Gleichungen für ein electromagnetisches Feld, dessen Theile bewegt werden, sind unter der Voraussetzung, dass die Kraftlinien fest an den materiellen Theilen haften von Hrn. Hertz[1]) aufgestellt und von Hrn. v. Helmholtz[2]) mit dem Princip der kleinsten Wirkung in Verbindung gebracht.

Sind α, β, γ die Geschwindigkeiten, bezogen auf ein festes Coordinatensystem, X, Y, Z, L, M, N die Componenten der electrischen und magnetischen Kräfte, $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$, $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ die der entsprechenden Polarisationen, $1/A$ die Lichtgeschwindigkeit, so lauten die allgemeinen Gleichungen des Maxwell'schen Systems in isolirenden Medien:

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial y}(\beta \mathfrak{L} - \alpha \mathfrak{M}) - \dfrac{\partial}{\partial z}(\alpha \mathfrak{N} - \gamma \mathfrak{L}) \\ \qquad + \alpha\left(\dfrac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathfrak{M}}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathfrak{N}}{\partial z}\right) = \left(\dfrac{\partial Z}{\partial y} - \dfrac{\partial Y}{\partial z}\right)\dfrac{1}{A} \\ \dfrac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial z}(\gamma \mathfrak{M} - \beta \mathfrak{N}) - \dfrac{\partial}{\partial x}(\beta \mathfrak{L} - \alpha \mathfrak{M}) \\ \qquad + \beta\left(\dfrac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathfrak{M}}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathfrak{N}}{\partial z}\right) = \left(\dfrac{\partial X}{\partial z} - \dfrac{\partial Z}{\partial x}\right)\dfrac{1}{A} \\ \dfrac{\partial \mathfrak{N}}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial x}(\alpha \mathfrak{N} - \gamma \mathfrak{L}) - \dfrac{\partial}{\partial y}(\gamma \mathfrak{M} - \beta \mathfrak{N}) \\ \qquad + \gamma\left(\dfrac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathfrak{M}}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathfrak{N}}{\partial z}\right) = \left(\dfrac{\partial Y}{\partial x} - \dfrac{\partial X}{\partial y}\right)\dfrac{1}{A}. \end{cases}$$

1) Hertz, Wied. Ann. **40.** p. 370. 1890.
2) v. Helmholtz, a. a. O.

Digitized by Google

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial y}(\beta \mathfrak{X} - \alpha \mathfrak{Y}) - \dfrac{\partial}{\partial z}(\alpha \mathfrak{Z} - \gamma \mathfrak{X}) \\ \qquad + \alpha\left(\dfrac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z}\right) = \dfrac{1}{A}\left(\dfrac{\partial M}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial y}\right) \\ \dfrac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial z}(\gamma \mathfrak{Y} - \beta \mathfrak{Z}) - \dfrac{\partial}{\partial x}(\beta \mathfrak{X} - \alpha \mathfrak{Y}) \\ \qquad + \beta\left(\dfrac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z}\right) = \dfrac{1}{A}\left(\dfrac{\partial N}{\partial x} - \dfrac{\partial L}{\partial z}\right) \\ \dfrac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial x}(\alpha \mathfrak{Z} - \gamma \mathfrak{X}) - \dfrac{\partial}{\partial y}(\gamma \mathfrak{Y} - \beta \mathfrak{Z}) \\ \qquad + \gamma\left(\dfrac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \dfrac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \dfrac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z}\right) = \dfrac{1}{A}\left(\dfrac{\partial L}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial x}\right). \end{cases}$$

Diese Gleichungen gehen in die für ruhende Medien geltenden über, wenn α, β, γ verschwinden. Die dann vorhandenen zeitlichen Aenderungen können als Wirkungen der magnetischen Kraftvertheilung angesehen werden. Die Gleichungen (2) sind von der Voraussetzung abgeleitet, dass [1]), solange der Einfluss der Bewegung allein sich geltend macht, d. h. die rechten Seiten der Gleichungen (2) verschwinden,

$$(3)\qquad \frac{d}{dt}(\mathfrak{X}\, dy\, dz + \mathfrak{Y}\, dx\, dz + \mathfrak{Z}\, dy\, dx) = 0,$$

d. h. die Anzahl der Kraftlinien, welche ein senkrecht zu ihrer Richtung gelegtes Flächenstück durchsetzen, ungeändert bleibt.

Genau dieselben Gleichungen treten in der Hydrodynamik auf, wenn man unter $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ die Componenten der Drehungsgeschwindigkeiten der elastischen Flüssigkeiten und unter α, β, γ die Geschwindigkeiten versteht. Diese hängen dann mit $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ durch die Gleichungen zusammen

$$(4)\quad \begin{cases} 2\mathfrak{X} = \dfrac{\partial \beta}{\partial z} - \dfrac{\partial \gamma}{\partial y} \\ 2\mathfrak{Y} = \dfrac{\partial \gamma}{\partial x} - \dfrac{\partial \alpha}{\partial z} \\ 2\mathfrak{Z} = \dfrac{\partial \alpha}{\partial y} - \dfrac{\partial \beta}{\partial x}. \end{cases}$$

Die hydrodynamischen Gleichungen lauten nun, wenn noch h die Dichtigkeit, V die Potentialfunction der äusseren Kräfte, p den Druck bezeichnen,

---

1) v. Helmholtz, a. a. O. Gleichung (7).

Digitized by Google

$$\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{1}{h}\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \alpha\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \beta\frac{\partial \alpha}{\partial y} + \gamma\frac{\partial \alpha}{\partial z}$$
$$\frac{\partial V}{\partial y} - \frac{1}{h}\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial \beta}{\partial t} + \alpha\frac{\partial \beta}{\partial x} + \beta\frac{\partial \beta}{\partial y} + \gamma\frac{\partial \beta}{\partial z}$$
$$\frac{\partial V}{\partial z} - \frac{1}{h}\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} + \alpha\frac{\partial \gamma}{\partial x} + \beta\frac{\partial \gamma}{\partial y} + \gamma\frac{\partial \gamma}{\partial z}.$$

Durch Elimination von V und p, unter der Voraussetzung, dass h eine Function von p ist, erhält man die linken Seiten der Gleichungen (2) gleich Null gesetzt. Diese Gleichungen lassen sich auch noch anders deuten. Bezeichnet $dx\,dy\,dz$ das Raumelement, so ist die Gleichung, welche die Constanz der Masse ausspricht

$$\frac{d}{dt}(h\,dx\,dy\,dz) = 0$$

oder

$$\frac{dh}{dt} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z}\right)h = 0.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung lassen sich die gleich Null gesetzten linken Seiten der Gleichungen (2) schreiben

$$\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} + \alpha\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \beta\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial y} + \gamma\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial z} = \mathfrak{X}\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \mathfrak{Y}\frac{\partial \alpha}{\partial y} + \mathfrak{Z}\frac{\partial \alpha}{\partial z} + \frac{\mathfrak{X}}{h}\frac{dh}{dt}$$

u. s. w.

oder

$$h\left(\frac{d}{dt}\frac{\mathfrak{X}}{h} - \frac{\mathfrak{X}}{h^2}\frac{dh}{dt}\right) = h\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{X}}{h}\right) = \mathfrak{X}\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \mathfrak{Y}\frac{\partial \alpha}{\partial y} + \mathfrak{Z}\frac{\partial \alpha}{\partial z},$$

ebenso

$$h\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{Y}}{h}\right) = \mathfrak{X}\frac{\partial \beta}{\partial x} + \mathfrak{Y}\frac{\partial \beta}{\partial y} + \mathfrak{Z}\frac{\partial \beta}{\partial z}$$
$$h\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{Z}}{h}\right) = \mathfrak{X}\frac{\partial \gamma}{\partial x} + \mathfrak{Y}\frac{\partial \gamma}{\partial y} + \mathfrak{Z}\frac{\partial \gamma}{\partial z}.$$

Bezeichnen wir nun die Coordinaten zweier sehr naher Theilchen einer Wirbellinie mit x, y, z, $x + dx$, $y + dy$, $z + dz$, und mit ξ, η, ζ, $\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$ nach Ablauf von dt und setzen wir

$$\varepsilon\,\mathfrak{X} = dx \qquad \varepsilon\,\mathfrak{Y} = dy \qquad \varepsilon\,\mathfrak{Z} = dz,$$

wo ε eine unendlich kleine constante Grösse bezeichnet, so haben wir

Digitized by Google

$$\frac{\varepsilon \mathfrak{X}}{h} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{X}}{h}\right) dt = \frac{1}{h} d\xi$$

$$\frac{\varepsilon \mathfrak{Y}}{h} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{Y}}{h}\right) dt = \frac{1}{h} d\eta$$

$$\frac{\varepsilon \mathfrak{Z}}{h} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\varepsilon \mathfrak{Z}}{h}\right) dt = \frac{1}{h} d\zeta.$$

Sind also $d\lambda$, $d\mu$, $d\nu$ die Werthe, welche $\varepsilon \mathfrak{X}/h$, $\varepsilon \mathfrak{Y}/h$, $\varepsilon \mathfrak{Z}/h$ nach Ablauf von dt haben, so ist

$$d\lambda : d\mu : d\nu = d\xi : d\eta : d\zeta$$

die Richtung von ξ, η, ζ, stimmt also mit der Richtung $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ nach Ablauf von dt überein.

Es geht also aus diesen Betrachtungen hervor, dass die linken Seiten der Gleichungen (2) die allgemeine Veränderung von Vectoren bezeichnen, welche mit den materiellen Theilen, mit denen sie verbunden sind, dauernd verbunden bleiben, so lange die Vorgänge Stetigkeit bewahren.

Wir wenden uns nun wieder zu der Betrachtung electromagnetischer Systeme. Die dann vorhanden enzeitlichen Aenderungen der $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ sollen nun durch die Bewegung eines unterstellten Substrats dargestellt werden, an dessen Theilen die Kraftlinien hatten, und dafür sollen die zeitlichen Aenderungen in Bezug auf das bewegte Medium verschwinden. In Bezug auf das ruhende Medium muss dann die Aenderung nach der Zeit verschwinden, wenn sowohl die zeitlichen Aenderungen als die durch die Bewegung verursachten berücksichtigt werden. Es muss also sein

$$\frac{d}{dt}(\mathfrak{X}\, dz\, dy + \mathfrak{Y}\, dx\, dz + \mathfrak{Z}\, dx\, dy) = 0.$$

Diese Bedingung ergibt die linken Seiten der Gleichungen (2) gleich Null gesetzt.

Die $\partial \mathfrak{X}/\partial t$, $\partial \mathfrak{Y}/\partial t$, $\partial \mathfrak{Z}/\partial t$ müssen dann die aus den Maxwell'schen Gleichungen für ruhende Körper bestimmten Werthe haben. Wir erhalten also

Digitized by Google

$$(5)\quad \begin{cases} -\frac{1}{A}\left(\frac{\partial M}{\partial z}-\frac{\partial N}{\partial y}\right)=-\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t}=\frac{\partial \beta}{\partial y}\mathfrak{X}+\frac{\partial \gamma}{\partial z}\mathfrak{X}+\alpha\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} \\ \qquad\qquad +\beta\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial y}+\gamma\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial z}-\frac{\partial \alpha}{\partial y}\mathfrak{Y}-\frac{\partial \alpha}{\partial z}\mathfrak{Z} \\ -\frac{1}{A}\left(\frac{\partial N}{\partial x}-\frac{\partial L}{\partial z}\right)=-\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t}=\frac{\partial \gamma}{\partial z}\mathfrak{Y}+\frac{\partial \alpha}{\partial x}\mathfrak{Y}+\alpha\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial x} \\ \qquad\qquad +\beta\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y}+\gamma\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial z}-\frac{\partial \beta}{\partial z}\mathfrak{Z}-\frac{\partial \beta}{\partial x}\mathfrak{X} \\ -\frac{1}{A}\left(\frac{\partial L}{\partial x}-\frac{\partial M}{\partial y}\right)=-\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t}=\frac{\partial \alpha}{\partial x}\mathfrak{Z}+\frac{\partial \beta}{\partial y}\mathfrak{Z}+\alpha\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial x} \\ \qquad\qquad +\beta\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial y}+\gamma\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z}-\frac{\partial \gamma}{\partial x}\mathfrak{X}-\frac{\partial \gamma}{\partial y}\mathfrak{Y}. \end{cases}$$

Man ersieht hieraus, dass es immer Werthe für die Geschwindigkeit α, β, γ geben muss, welche beliebig vorgeschriebene Veränderungen des ruhenden electrischen Feldes darstellen. Dieselben sind aber im allgemeinen hierdurch noch nicht eindeutig bestimmt. Während man sonst die zeitlichen Aenderungen der electrischen Kräfte hervorgerufen denkt durch die magnetische Kraftvertheilung, kann man sich auch die electrischen Kräfte und die α, β, γ in einem bestimmten Augenblick gegeben denken; dann folgt aus den Gleichungen (5) eindeutig die zeitliche Aenderung der Kräfte. Diese Darstellung hat den Vorzug, dass man die Kraftlinien als unveränderlich ansehen und diese allein verfolgen kann, ohne auf die magnetischen Kräfte Rücksicht zu nehmen. Wir nehmen noch der Einfachheit wegen an, dass wir es bei den weiteren Ueberlegungen nur mit isotropen Körpern zu thun haben, sodass

$$Y\mathfrak{X}=\mathfrak{Y}X \text{ u. s. w.}$$

§ 3. Die Bewegung der Energie.

Um die Strömungscomponenten der Energiebewegung gemäss § 1 aufzustellen, müssen wir die zeitliche Aenderung des Energievorrathes eines ruhenden Raumelementes berechnen. Im allgemeinen Falle bewegter Materie muss sich diese Aenderung erstrecken auf die durch die ponderomotorischen Kräfte geleisteten Arbeitswerthe. Diese sind positiv zu nehmen, wenn die Arbeit gegen die ponderomotorischen Kräfte geleistet wird. Die im Raumelemente $dx\,dy\,dz$ und im Zeitelemente dt hierdurch herbeigeführte Vergrösserung des Energievorrathes ist nun nach Maxwell und Hertz

Digitized by Google

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} &-\frac{1}{8\pi}\,dt\,.\,dx\,dy\,dz\Big\{(\mathfrak{X}X-\mathfrak{Y}Y-\mathfrak{Z}Z)\frac{\partial\alpha}{\partial x}+(-\mathfrak{X}X+\mathfrak{Y}Y-\mathfrak{Z}Z)\frac{\partial\beta}{\partial y}\\ &\qquad+(-\mathfrak{X}X-\mathfrak{Y}Y+\mathfrak{Z}Z)\frac{\partial\gamma}{\partial z}+2\,\mathfrak{Z}Y\frac{\partial\beta}{\partial z}+2\,\mathfrak{Y}Z\frac{\partial\gamma}{\partial y}\\ &\qquad+2\,\mathfrak{X}Z\frac{\partial\gamma}{\partial x}+2\,\mathfrak{Z}X\frac{\partial\alpha}{\partial z}+2\,\mathfrak{Y}X\frac{\partial\alpha}{\partial y}+2\mathfrak{X}Y\frac{\partial\beta}{\partial x}\Big\}. \end{aligned} \right.$$

Zu dieser Aenderung kommt dann noch die von der Bewegung unabhängige zeitliche Aenderung.

Multiplicirt man nun die Gleichungen (2) mit

$$-\frac{1}{4\pi}\,dt\,dx\,dy\,dz\,,$$

ferner bez. mit X, Y, Z, und integrirt über einen geschlossenen Raum, integrirt dann die partiellen Ableitungen der $\mathfrak{X}$ etc. nach den Coordinaten und berücksichtigt, dass allgemein

$$X\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial s}+Y\frac{\partial\mathfrak{Y}}{\partial s}+Z\frac{\partial\mathfrak{Z}}{\partial s}=\mathfrak{X}\frac{\partial X}{\partial s}+\mathfrak{Y}\frac{\partial Y}{\partial s}+\mathfrak{Z}\frac{\partial Z}{\partial s},$$

so erhält man in den übrigbleibenden Raumintegralen den soeben gebildeten vollständigen Ausdruck der zeitlichen Aenderung des Energievorrathes.

Bildet man ferner den entsprechenden Ausdruck für die magnetischen Kräfte, der durch einfache Vertauschung der bezüglichen Componenten erhalten wird, addirt ihn zu dem gefundenen, so hat man die zeitliche Aenderung des gesammten electromagnetischen Energievorrathes.

Bezeichnet man diesen mit E, so wird nach partieller Integration der rechten Seite

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt}\,dt=-\frac{1}{4\pi}\int ds\Big\{&\frac{1}{A}\big((NY-MZ)\cos nx+(LZ-NX)\cos ny\\ &+(MX-LY)\cos nz\big)-\tfrac{1}{2}(\mathfrak{X}X+\mathfrak{Y}Y+\mathfrak{Z}Z+\mathfrak{L}L\\ &+M\mathfrak{M}+\mathfrak{N}N)(\alpha\cos nx+\beta\cos ny+\gamma\cos nz)\Big\}, \end{aligned}$$

also

$$\mathfrak{u}=\frac{1}{4\pi}\Big\{\frac{1}{A}(NY-MZ)-\tfrac{1}{2}\alpha(\mathfrak{X}X+\mathfrak{Y}Y+\mathfrak{Z}Z+\mathfrak{L}L+\mathfrak{M}M+\mathfrak{N}N)\Big\}$$

$$\mathfrak{v}=\frac{1}{4\pi}\Big\{\frac{1}{A}(LZ-NX)-\tfrac{1}{2}\beta(\mathfrak{X}X+\mathfrak{Y}Y+\mathfrak{Z}Z+\mathfrak{L}L+\mathfrak{M}M+\mathfrak{N}N)\Big\}$$

$$\mathfrak{w}=\frac{1}{4\pi}\Big\{\frac{1}{A}(MX-LY)-\tfrac{1}{2}\gamma(\mathfrak{X}X+\mathfrak{Y}Y+\mathfrak{Z}Z+\mathfrak{L}L+\mathfrak{M}M+\mathfrak{N}N)\Big\}.$$

Digitized by Google

Die ersten Glieder der rechten Seite geben die auch bei ruhenden Körpern auftretenden Energieströmungen, während die zweiten Glieder den mit den bewegten Kraftlinien fortfliessenden Energiebetrag enthalten.

Wenn nun die Veränderungen des electromagnetischen Feldes ruhender Körper durch eine Bewegung der Kraftlinien dargestellt werden sollen, so geht aus den obigen Betrachtungen hervor, dass im allgemeinen, wenn relative Bewegungen der einzelnen Theile der Kraftlinien vorkommen, der in dieser Weise dargestellte Energievorrath die den ponderomotorischen Kräften entsprechenden Aenderungen erleiden müsste. Es liegt auch jedenfalls kein Grund zu der Annahme vor, dass die thatsächlich in bewegten Körpern beobachtete Bewegung der Kraftlinien physikalisch sich unterscheiden sollte von der Bewegung, welche wir zur Darstellung der Bewegung des ruhenden Feldes voraussetzen. In der That könnten wir aus den Gleichungen (5) im allgemeinen keine den Forderungen des § 1 genügende Form für die Stromcomponenten der Energie ableiten. Es liegt hierin eine Schwierigkeit für die zu untersuchende Darstellung, welche, soweit ich sehe, bei der bisherigen Anwendung übersehen ist. Da wir indessen die Componenten der Energieströmung durch Zerlegung des Oberflächenintegrals eines geschlossenen Raumes definirt haben, wodurch die Anwesenheit verborgener Strömungen nicht zu entdecken war, so können wir die Festsetzung treffen, dass an der Oberfläche des Raumes die Componenten der durch die Bewegung der Kraftlinien hervorgerufenen Energieströmung mit der im § 1 definirten überein zu stimmen haben. Wir werden sogleich sehen, dass dies mit Hülfe der zur Verfügung stehenden Grenzbedingungen möglich ist.

Es sollen also an der Oberfläche des Raumes die Geschwindigkeiten der electrischen und magnetischen Kraftlinien gleich sein und den Gleichungen genügen:

$$(8)\quad \begin{cases} \alpha(\mathfrak{X}X+\mathfrak{Y}Y+\mathfrak{Z}Z+\mathfrak{L}L+\mathfrak{M}M+\mathfrak{N}N) = -\frac{2}{A}(NY-MZ) \\ \beta(\mathfrak{X}X+\mathfrak{Y}Y+\mathfrak{Z}Z+\mathfrak{L}L+\mathfrak{M}M+\mathfrak{N}N) = -\frac{2}{A}(LZ-NX) \\ \gamma(\mathfrak{X}X+\mathfrak{Y}Y+\mathfrak{Z}Z+\mathfrak{L}L+\mathfrak{M}M+\mathfrak{N}N) = -\frac{2}{A}(MX-LY). \end{cases}$$

Digitized by Google

Wenn die Grössen $\partial\alpha/\partial x$, $\partial\beta/\partial y$, $\partial\gamma/\partial z$, $\partial\beta/\partial z + \partial\gamma/\partial y$, $\partial\alpha/\partial y + \partial\beta/\partial x$, $\partial\gamma/\partial x + \partial\alpha/\partial z$ verschwinden, so lassen sich aus den Gleichungen (5) direct die Oberflächenintegrale der strömenden Energie ableiten.

Für die den electrischen Kraftlinien entsprechenden erhalten wir

$$\alpha_e(\mathfrak{X}X + \mathfrak{Y}Y + \mathfrak{Z}Z) = \mathfrak{u}_e$$
$$\beta_e(\mathfrak{X}X + \mathfrak{Y}Y + \mathfrak{Z}Z) = \mathfrak{v}_e$$
$$\gamma_e(\mathfrak{X}X + \mathfrak{Y}Y + \mathfrak{Z}Z) = \mathfrak{w}_e$$

und analoge für die magnetischen Kraftlinien. Die totale Energieströmung setzt sich aus beiden zusammen. Sind die Geschwindigkeiten beider gleich, so kommen sie mit der von mir definirten Geschwindigkeit der Energiebewegung überein.[1])

§ 4. Grenzbedingungen.

Nach einem allgemeinen Theorem von Cauchy kann man immer und nur auf eine Weise die Functionen α, β, γ der unabhängigen Variabeln p_1, p_2, p_3, t so bestimmen, dass sie immer endlich und stetig bleiben und dabei drei von einander unabhängigen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung genügen, sowie die Nebenbedingungen erfüllen, dass für

$$p_1 = a \qquad \alpha = \varphi_1 \qquad \beta = \varphi_2 \qquad \gamma = \varphi_3$$

sei, wo a ein constanter Werth und φ vorgeschriebene Functionen von p_2, p_3, t sind.

Um aus gegebenen Werthen der $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ die α, β, γ zu bestimmen sind nun zunächst die Gleichungen (5) zu erfüllen. Ausserdem sind durch die Beziehungen (8) die Grössen α, β, γ für die Oberfläche des Raumes bestimmt. Wir können nun die allgemeinen Coordinaten p_1, p_2, p_3 so wählen, dass $p_1 = \text{const.}$ die Gleichung der Oberfläche wird, und diese Coordinaten als unabhängige Variabele in die Gleichungen (5) einführen und erhalten dann drei partielle Differentialgleichungen nach den Variabeln p_1, p_2, p_3. In den gegebenen Werthen von α, β, γ für die Oberfläche haben wir dann ebenfalls für die Variabeln x, y, z die p einzuführen und es muss für die Oberfläche $p_1 = \text{const.}$ sein, sodass hier die α, β, γ gegebene Functionen der p_2, p_3, t sind. Aus dem angeführten Satze

1) Wien, a. a. O. p. 689.

Digitized by Google

folgt dann, dass diese α, β, γ durch die Gleichungen (5) und die vorgeschriebenen Werthe an der Oberfläche vollständig bestimmt sind.

Dabei ist die Anzahl und Richtung der Kraftlinien an jeder Stelle des Raumes und also auch die Energie die von dem System geforderte, während die Energieströmung im allgemeinen Falle nur in diesem Werthe an der Oberfläche des Raumes den verlangten Betrag hat.

Wenn wir die Gleichungen (5) beziehlich nach x, y, z differenziren und addiren, so erhalten wir, wenn wir beachten, dass $\partial \mathfrak{X} / \partial x + \partial \mathfrak{Y} / \partial y + \partial \mathfrak{Z} / \partial z = 4 \pi e$ die Raumdichtigkeit wahrer Electricität ist,

$$0 = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z}\right) = 4\pi \frac{\partial e}{\partial t} = -4\pi\left(\frac{\partial}{\partial x}(\alpha e) + \frac{\partial}{\partial y}(\beta e) + \frac{\partial}{\partial z}(\gamma e)\right)$$

$$\int\int\int \frac{\partial e}{\partial t}\, dx\, dy\, dz = -\int ds\, e\,(\alpha \cos n x + \beta \cos n y + \gamma \cos n z).$$

Die Dichtigkeitsänderung der wahren Electricität ist hier als Strömungsgleichung gegeben, die Stromcomponenten haben die Grösse $e\alpha$, $e\beta$, $e\gamma$ und da die Dichtigkeitsänderung in Isolatoren gleich Null ist, so verschwindet das Raumintegral und die durch die Oberfläche gehende Gesammtströmung. Gemäss den Festsetzungen des § 1 nehmen wir dann auch im allgemeinen die Strömungscomponenten gleich Null an Also müssen überall, wo wahre Electricität zu finden ist, also e von Null verschieden ist, α, β, γ verschwinden. Es stimmt dies mit der Aussage überein, dass wahre Electricität in Isolatoren ihre Lage unverändert beibehält. Dasselbe gilt für wahren Magnetismus.

Wenn wir es mit verschiedenen sich berührenden Medien zu thun haben, so gelten für die Grenzflächen, an denen die Medien sich berühren, wenn die beiden durch den Index 1 und 2 unterschieden werden, die Bedingungen

$$\begin{aligned} X_1 - X_2 &= \cos n x\, 4\pi\varepsilon \\ Y_1 - Y_2 &= \cos n y\, 4\pi\varepsilon \\ Z_1 - Z_2 &= \cos n z\, 4\pi\varepsilon, \end{aligned}$$

Digitized by Google

wo ε die Dichtigkeit der freien Electricität bedeutet. Die der Tangente der Flächen parallelen Componenten der Kräfte sind stetig, während die der Normalen parallelen unstetig sein können. Diese Unstetigkeit kann eine beliebig vorgeschriebene Grösse haben. Dagegen ist die zeitliche Aenderung der senkrecht zur Fläche laufenden Kraftlinien noch an die Bedingung gebunden, dass die Veränderung der wahren Electricität in Isolatoren immer gleich Null sein muss und in Leitern die durch die Unstetigkeit der electrischen Strömung bedingten Werthe anzunehmen hat. Hiernach ist

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{(\mathfrak{X}_1-\mathfrak{X}_2)\cos nx+(\mathfrak{Y}_1-\mathfrak{Y}_2)\cos ny+(\mathfrak{Z}_1-\mathfrak{Z}_2)\cos nz\right\}$$
$$=-4\pi A\left((u_1-u_2)\cos nx+(v_1-v_2)\cos ny+(w_1-w_2)\cos nz\right).$$

Durch die Grenzbedingungen wird die Bewegung der Kraftlinien von den Berührungsflächen verschiedenartiger Körper in der Weise bestimmt, wie sie in der Optik in den bekannten Phänomenen der Brechung, Reflexion und Beugung zur Anschauung gelangen.

§ 5. Beispiele.

Um die allgemeinen Betrachtungen durch specielle Fälle zu erläutern, wollen wir zunächst als einfachsten Fall den geradliniger electrischer Kraftlinien parallel der x-Axe behandeln, welche einer ebenen Welle entsprechen.

Es sei

$$\mathfrak{X}=X=\mathfrak{A}\cos(mz-nt),$$

dann muss

$$M=\mathfrak{A}\cos(mz-nt) \qquad \frac{n}{m}=\frac{1}{A}$$

sein, wenn die Maxwell'schen Gleichungen für ruhende Körper erfüllt sein sollen.

Die Gleichungen (5) geben dann

$$-\frac{\partial X}{\partial t}=\frac{\partial X}{\partial x}\gamma_e+X\left(\frac{\partial \beta_e}{\partial y}+\frac{\partial \gamma_e}{\partial z}\right).$$

Ebenso

$$-\frac{\partial M}{\partial t}=\frac{\partial M}{\partial z}\gamma_m+M\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial x}+\frac{\partial \gamma_m}{\partial z}\right).$$

Digitized by Google

Die Geschwindigkeit der Energiebewegung ist

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{2MX}{A(M^2+X^2)} = \frac{1}{A}.$$

Den richtigen Werth der Energieströmung und die Uebereinstimmung der Geschwindigkeiten erhalten wir, wenn

$$\frac{\partial\beta}{\partial y} + \frac{\partial\gamma}{\partial z} = 0 \text{ also } \gamma = \frac{1}{A}$$

wird.

Es gehört dieser Fall zu denen, wo die relativen Bewegungen der Theile der Kraftlinien verschwinden, also die richtige Energieströmung von selbst gegeben ist.

Wir betrachten nun noch eine Vertheilung der Kraftlinien symmetrisch um die z-Axe, bei der die magnetischen Kraftlinien Kreise um diese Axe sind, während die electrischen ihr parallele Gerade sein mögen. Die Abhängigkeit von der Zeit sei auf den Factor e^{nt} beschränkt. Die Polarisationen sollen mit den Kräften identisch sein, die Vorgänge also im freien Aether sich abspielen.

Wir setzen

$$\varphi = e^{nt}\,\psi(\varrho), \quad \varrho = x^2 + y^2$$

$$(10) \qquad \begin{cases} Z = \dfrac{1}{\varrho}\dfrac{\partial}{\partial\varrho}\left(\varrho\dfrac{\partial\varphi}{\partial\varrho}\right) & X = Y = 0 \\ L = A\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial\varrho\,\partial t}\dfrac{y}{\varrho} & N = 0 \\ M = = A\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial\varrho\,\partial t}\dfrac{x}{\varrho}. \end{cases}$$

Diese Ausdrücke erfüllen die Maxwell'schen Gleichungen für ruhende Körper [1]), wenn der Gleichung genügt wird

$$(11) \qquad \begin{cases} A^2\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \dfrac{\partial^2\varphi}{\partial\varrho^2} + \dfrac{1}{\varrho}\dfrac{\partial\varphi}{\partial\varrho} \\ m^2\psi = \dfrac{d^2\psi}{d\varrho^2} + \dfrac{1}{\varrho}\dfrac{d\psi}{d\varrho} \quad m^2 = A^2n^2. \end{cases}$$

Bezeichnet man mit $\mathfrak{J}_{m\varrho}$ diejenige Bessel'sche Function, welche dieser Gleichung genügt und im unendlichen verschwindet, für $\varrho = 0$ dagegen unstetig wird, so wird durch das obige System ein in der z-Axe erregtes oder dort verzehrtes

1) Vgl. Hertz, Wied. Ann. **36.** p. 1. 1889.

Digitized by Google

electromagnetisches Feld dargestellt. Wir bezeichnen noch $d\mathfrak{J}/d\varrho$ mit $\mathfrak{J}'$ und betrachten zunächst die Energieströmung; diese geht in der Richtung ϱ vor sich und beträgt

$$\mathfrak{u}\frac{x}{\varrho} + \mathfrak{v}\frac{y}{\varrho} = \frac{1}{4\pi} e^{2nt} m^2 n \mathfrak{J}\mathfrak{J}',$$

während die Dichtigkeit der Energie den Werth hat

$$\mathfrak{r} = \frac{1}{8\pi} e^{2nt} m^2 (\mathfrak{J}^2 m^2 + \mathfrak{J}'^2).$$

Da die Energieströmung in der Richtung ϱ vor sich geht, muss auch die Geschwindigkeit der electrischen und magnetischen Kraftlinien diese Richtung haben.

Wir können also setzen

$$\alpha = \eta\frac{x}{\varrho} \qquad \beta = \eta\frac{y}{\varrho},$$

wo η nur von ϱ abhängt. Wir betrachten zunächst die magnetischen Kraftlinien. Dann ergeben die Gleichungen (5) mit Berücksichtigung von (10)

$$0 = n\mathfrak{J}' + \frac{d\eta}{d\varrho}\mathfrak{J}' + \eta\frac{d\mathfrak{J}'}{d\varrho}$$

und hieraus

$$\eta = \frac{1}{\mathfrak{J}'}(\text{Const.} - \int n\mathfrak{J}'\,d\varrho)$$

$$= \frac{1}{\mathfrak{J}'}(C - n\mathfrak{J}).$$

Bezeichnen wir andererseits die Geschwindigkeit der electrischen Kraftlinie mit η_1, so wird, wenn $Z_1 = e^{nt}Z$ ist,

$$\frac{dZ_1}{dt} + \eta_1\frac{dZ_1}{d\varrho} + \left(\frac{d\eta_1}{d\varrho} + \frac{\eta_1}{\varrho}\right)Z_1 = 0,$$

oder

$$\frac{d\eta_1}{d\varrho} + \frac{\eta_1\frac{d}{d\varrho}(\varrho Z)}{Z\varrho} + n = 0$$

$$\eta_1 = \frac{1}{\varrho Z}(C_1 - \int n\varrho Z\,d\varrho),$$

dies ist nach (11) und (10)

$$\eta_1 = \frac{1}{\varrho m^2\mathfrak{J}}(C_1 - n\varrho\mathfrak{J}).$$

Die Constanten C und C_1 bestimmen sich dann aus unserer Forderung, dass die Energieströmung an einer vorge-

Digitized by Google

schriebenen Oberfläche durch die Bewegung der Kraftlinien dargestellt werden soll. Diese Oberfläche sei die Fläche $\varrho = a$.

Dann muss sein für $\varrho = a$

$$\eta = \eta_1 = -\frac{2n\mathfrak{J}\mathfrak{J}'}{m^2\mathfrak{J}^2 + \mathfrak{J}'^2}.$$

Aus den beiden Gleichungen ergibt sich

$$C = -\frac{2n\mathfrak{J}\mathfrak{J}'^2}{m^2\mathfrak{J}^2 + \mathfrak{J}'^2} + n\mathfrak{J}$$

$$C_1 = -\frac{2anm^2\mathfrak{J}^2\mathfrak{J}'}{m^2\mathfrak{J}^2 + \mathfrak{J}'^2} + na\mathfrak{J}',$$

wo überall zur Abkürzung $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{J}'$ für $\mathfrak{J}_{ma}$, $\mathfrak{J}_{ma}'$ gesetzt ist.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor dass die von Faraday gebrauchte Darstellungsweise, die Veränderungen des ruhenden electromagnetischen Feldes durch die selbstständige Bewegung sonst unverändert bleibender Kraftlinien zur Anschauung zu bringen, die thatsächlichen Veränderungen stets richtig wiedergibt. Wenn aber hierbei relative Bewegungen der einzelnen Theile der Kraftlinien auftreten, so treten Veränderungen des Energievorrathes ein, welche bei wirklicher Bewegung der Kraftlinien infolge der Bewegung wägbarer Massen in der ponderomotorischen Arbeit ihre Compensation finden würden. Infolgedessen ist auch die Darstellung der Energieströmung nicht in der Form möglich, welche sie bei dem Maxwell'schen System für ruhende Körper annimmt und man kann eine Uebereinstimmung nur für die Oberfläche eines geschlossenen Raumes durch Festsetzung der Grenzbedingungen erzielen.

Digitized by Google

IX. *Zur electrischen Theorie der magnetooptischen Erscheinungen; von D. A. Goldhammer.*

Im letzten Hefte dieser Annalen veröffentlichte Hr. Drude[1]) eine neue electrische Theorie der obengenannten Erscheinungen, die „sich in allen Einzelheiten den Beobachtungen gut anschliesst". Der Verfasser bespricht bei dieser Gelegenheit kürzlich auch meinen Aufsatz über denselben Gegenstand[2]): „wie oben bemerkt," sagt er, „unterscheiden sich die Differentialgleichungen Goldhammer's von den hier benutzten nur dadurch, dass an Stelle der reellen magnetooptischen Constante b/τ eine complexe Grösse, d. h. zwei magnetooptische Constanten eingeführt werden. Die Grenzbedingungen Goldhammer's scheinen in die meinigen nicht übergeführt werden zu können. Daher erklären sich vielleicht die Differenzen in den Berechnungen Goldhammer's und den Beobachtungen welche zum Theil erheblich sind."

Indem ich gegen den ersten Theil dieser Behauptung nichts zu sagen habe, kann ich in Bezug auf den anderen Theil desselben mit Hrn. Drude in keiner Weise übereinstimmen.

In der That, für einen gewöhnlichen isotropen Körper, haben wir in früheren Bezeichnungen[3])

$$\text{(I)}\quad \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i\frac{2T}{k}}u, \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i\frac{2T}{k}}v, \quad \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{4\pi}{D + i\frac{2T}{k}}w,$$

indem wir diese Gleichungen für den Fall eines magnetisch activen Mediums durch (12) ersetzt hatten.

Setzen wir nun

$$\text{(II)}\quad \frac{4\pi u}{D + i\frac{2T}{k}} = \frac{\partial X}{\partial t}, \quad \frac{4\pi v}{D + i\frac{2T}{k}} = \frac{\partial Y}{\partial t}, \quad \frac{4\pi w}{D + i\frac{2T}{k}} = \frac{\partial Z}{\partial t},$$

1) P. Drude, Wied. Ann. **46.** p. 353. 1892.
2) D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **46.** p. 71. 1892.
3) D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **46.** p. 74. 1892.

Digitized by Google

so ist für das isotrope Medium X, Y, Z mit P, Q, R identisch; für den aber hier zur Untersuchung stehenden Fall ist X, Y, Z mit P, Q, R durch die Gleichungen (12) verbunden, wenn man darin u, v, w durch X, Y, Z ersetzt, nämlich

$$\text{(III)} \qquad \begin{cases} P = X + b_3 \dfrac{\partial Y}{\partial t} - b_2 \dfrac{\partial Z}{\partial t} \\ Q = Y + b_1 \dfrac{\partial Z}{\partial t} - b_3 \dfrac{\partial X}{\partial t} \\ R = Z + b_2 \dfrac{\partial X}{\partial t} - b_1 \dfrac{\partial Y}{\partial t}, \end{cases}$$

worin allgemein

$$\text{(IV)} \qquad b = \mu \cdot \frac{D + i\frac{2T}{k}}{4\pi}$$

gesetzt ist.

Nun lassen sich die Gleichungen (7) unserer Mittheilung mit Hülfe (1) auf die Form bringen

$$-\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z}, \qquad -\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x}\right),$$

$$-\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial t} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right),$$

woraus nach der Elimination von P, Q, R mit Benutzung von (II) folgt

$$-\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{\partial^2}{\partial y\,\partial t}(b_2 X - b_1 Y) - \frac{\partial^2}{\partial z\,\partial t}(b_1 Z - b_3 X)$$

und analoge Gleichungen für $\mathfrak{M}, \mathfrak{N}$. Daraus ist klar, dass $X, Y, Z, \mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ mit $X, Y, Z, -L, -M, -N$ von Drude zusammenfallen, sodass wir in den gewonnenen Gleichungen das erste Tripel (53) von Drude haben. In unserer Theorie müssen ferner $Q, R, \mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ an der Grenze zweier Medien continuirlich sein (vgl. § 2): infolge (III) stimmen auch diese Bedingungen mit den Gleichungen (58) von Drude.

Weiter berechnen wir aus den früheren Gleichungen (2), (6), (7)

$$4\pi u = -\mathfrak{V}_0\left(\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial y}\right) \text{ etc.}$$

und nach (II)

$$\left(D + i\frac{2T}{k}\right)\frac{\partial X}{\partial t} = -\mathfrak{V}_0\left(\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial y}\right) \text{ etc.}$$

oder anders

Digitized by Google

$$\frac{1}{\mathfrak{V}_0}\left(D\frac{\partial X}{\partial t}+\frac{4\pi}{k}X\right)=-\left(\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial z}-\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial y}\right)$$

und analoge Gleichungen für Y und Z.

Da nun unsere $\mathfrak{V}_0$, D, $1/k$ von Drude mit $1/A$, ε und λ bezeichnet sind, so sind diese neuen drei Gleichungen mit dem zweiten Tripel (53) Drude's identisch.

Somit würden die beiden Theorien vollkommen übereinstimmen, falls b in den beiden dasselbe wäre. Nun ist dies gerade nicht der Fall, da b nach Drude reell, bei uns aber complex sein soll.

Erinnern wir uns nun, dass allgemein (vgl. Gleichung (14) und (49))

$$\mu = p\,\Im e^{-i\delta}, \qquad D+i\frac{2T}{k}=\mathrm{F}^2 e^{2io},$$

woraus nach (IV)

$$4\pi b = p\,\Im\,.\,\mathrm{F}^2 e^{i(2o-\delta)}$$

abzuleiten ist, so schliessen wir, dass b nur dann einen reellen Werth darstellen kann, wenn

(V) $\qquad 2o-\delta=0$ oder $2o-\delta=\pi,\ 2\pi,\ 3\pi$ etc.

ist. Bekanntlich ist δ negativ (für Eisen); damit ist die Möglichkeit der ersten Gleichung (V) ausgeschlossen. Allerdings bildet die Theorie von Drude offenbar nur einen speciellen Fall der meinigen, weil sie eine willkürliche Beziehung zwischen δ und o aufstellt. Natürlich kann eine solche wohl bestehen; wir müssen aber den Beobachtungen überlassen zu entscheiden, ob wirklich (V) für alle Metalle bestätigt wird. Für Eisen ist das sicher nicht der Fall. In der That haben wir für Eisen nach den Beobachtungen von Sissingh für D-Linie

$$o = 51^0\,52'$$

gefunden: nach (V) lässt sich daraus berechnen

$$\delta = -76^0\,16' \text{ oder } -76^0\,16'-\pi, \text{ etc.},$$

was mit den von uns in der Tabelle 2 angeführten Zahlen von δ im vollkommenen Widerspruche steht. Für Ni und Co stehen uns keine Beobachtungen über den Werth von δ zur Verfügung; da o für diese zwei Körper etwa 60^0 beträgt, so würde nach (V) δ etwa -80^0 folgen.

Digitized by Google

Aus einer privaten Quelle, und durch eine freundliche Mittheilung bin ich schon seit Februar davon benachrichtigt, dass in einem der physikalischen Institute Europas Untersuchungen über dass Kerr'sche Phänomen bei Ni und Co angefangen worden sind. Es ergaben sich, als Resultat der Vorversuche, Werthe von δ, die viel weniger als 80° betragen, nämlich etwa $-50°$ für Co und $-30°$ für Ni.

Dadurch wird offenbar die Richtigkeit der Annahme (V) auch für Ni und Co widerlegt; *alle* Erklärungssysteme der magnetooptischen Erscheinungen, welche, wie dasselbe von Drude, nur eine einzige Constante einführen, stehen daher mit der Erfahrung nicht im Einklang.

Kasan, 27/15. Juli 1892.

ode.

Digitized by Google

X. *Ein automatischer Stromunterbrecher für Accumulatoren; von H. Ebert.*

(Mitgetheilt aus dem physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

(Hierzu Tafel II Fig. 3.)

Accumulatoren dürfen bekanntlich nicht über eine bestimmte Maximalstromstärke in Anspruch genommen werden. Um dies besonders bei den praktischen Uebungen zu vermeiden, hat Hr. Mechanikus Böhner auf meine Veranlassung den auf Taf. II Fig. 3 abgebildeten Apparat construirt. Der von dem Accumulator kommènde Strom tritt bei der Klemmschraube *a* in den Unterbrecher ein, durchfliesst den Kupferstreifen *b*, tritt in das Quecksilber im Napf *c*, fliesst durch einen Kupferbügel *d*, durch den Quecksilbernapf *e*, den Kupferstreifen *f*, den Electromagneten *g*, und verlässt endlich durch die Klemmschraube *h* den Unterbrecher. Der Kupferbügel *d* ist an einem gebogenen Stabe *i* befestigt, der an dem einen Ende I des um die Axe *j* drehbaren Ankers des Electromagneten eingeschraubt ist. Eine Feder *k*, die man verschieden stark spannen kann, zieht das Ende I nach unten und hält der anziehenden Kraft des Electromagneten bis zu einer gewissen Grenze das Gleichgewicht. An dem Ende II ist ein vorn zugeschärftes Messingblech *l* angeschraubt, dem gegenüber an dem Fussbrett des ganzen Apparates eine verticale Feder *m* mit einem Vorsprung *n* angebracht ist. Bei entsprechend grosser Stromstärke wird das Ende II entgegen der Federkraft von *k* so weit heruntergezogen, dass die Feder *m* mit *n* in *l* einschnappt; dabei wird dann der Bügel *d* aus *c* und *e* herausgehoben und der Strom unterbrochen.

Die Regulirung des Apparates geschieht einfach dadurch, dass man ein Ampèremeter mit ihm zugleich in einen Stromkreis schaltet und die Feder *k* so spannt, dass gerade bei der Maximalstärke *l* in *n* einschnappt.

Digitized by Google

XI. *Zur Geschichte des Leidenfrost'schen Phänomens; eine literar-historische Notiz von G. Berthold.*

„Nodus hic vestro dignus acumine", rief Hermann Boerhaave seinen Zuhörern zu[1]) nachdem er ihnen folgenden Versuch vorgeführt hatte. „Betrachten sie nun aber mit Aufmerksamkeit dies wunderbare Experiment. Hier in diesem kleinen Glase habe ich den reinsten Alkohol, von dem ich eine ganz geringe Menge über dieses glühende Eisen giesse. Was wird Ihrer Erwartung nach nun geschehen? Wird sich der Alkohol entzünden? Ich sollte meinen, dass niemand daran zweifeln wird. Aber weitgefehlt. Denn sehen Sie, sobald der Alkohol auf diese hohle Fläche des glühenden Eisens fällt, wird er sofort zu einer glänzenden Kugel geformt, ähnlich dem Quecksilber, und läuft in der Art wie jenes über das Eisen hin, ohne das geringste Zeichen des Entflammens. Indem er aber jetzt in seinem Laufe auf eine kältere Stelle des Eisens trifft, wird er sofort in die Lüfte zerstreut und zwar ohne irgend eine Flamme zu erregen. Wie verhält sich das, meine Herren Zuhörer? Schwefel, Schiesspulver, Holz und andere Substanzen gerathen, wenn sie mit diesem Eisen in Berührung gebracht werden, sofort in Brand. Alkohol, welcher langsam erwärmt von fast allen Substanzen sich am leichtesten entzündet, verträgt diese Hitze und entzündet sich derweilen nicht."

Es ergibt sich aus Obigem unzweifelhaft, dass sonach auf Boerhaave die erste Beobachtung und Beschreibung (1732) des Leidenfrost'schen Phänomens zurückzuführen ist, während die Beobachtung Eller's, welche bekanntlich bisher als die erste betrachtet wurde, vierzehn Jahre später fällt (1746). Boerhaave gibt bereits eine präcise Beschreibung des Phänomens, während Eller's vage Bemerkung sich darauf beschränkt, dass, als er Wassertropfen auf heisses Glass bei

1) Elementa chemiae. Lugd. Bat. 1732. 4°. t. I. p. 2. exp. XIX. p. 258.

Digitized by Google

steigender Temperatur fallen liess, keine Verdampfung mehr erfolgte, wenn die Temperatur 100° F. überschritten hatte, sondern „j'ai vu alors toute la substance de l'eau s'élever.“[1])

Trotzdem Boerhaave den Versuch in seinen allgemein verbreiteten „Elementen der Chemie“ und nicht etwa in einem obscuren Winkel der Literatur veröffentlicht, und trotzdem er eindringlich zu einer weiteren Prüfung des seltsamen Phänomens aufgefordert hatte, blieb diese Anregung unbeachtet. Ja sogar nachdem Leidenfrost das Phänomen sehr sorgfältig geprüft[2]), und Musschenbroek in seinem weitverbreiteten Lehrbuche die Beobachtungen Eller's und Leidenfrost's eingehend besprochen hatte[3]), scheint auch dann noch nicht sich die allgemeine Aufmerksamkeit darauf gelenkt zu haben, sodass noch i. J. 1778 Rozier eine diesbezügliche Beobachtung als etwas Neues publiciren konnte.[4]) Nach ihm hatte nämlich i. J. 1777 Deslandes, Director der königlichen Spiegelmanufactur zu St. Gobain, beobachtet, dass eine Quantität Wasser, welche dem Inhalte eines „guten Wasserglases“ entsprach, auf die seit zwölf Stunden in Fluss befindliche Glasmasse geschüttet, sofort die Kugelgestalt annahm, rotirte, allmählich sich verringerte und erst nach mehr als drei Minuten vollständig verdampft war. Nachdem, hieran anschliessend, Bosc d'Antic über Aehnliches berichtet[5]), machte Grignon, früherer Director der Eisenwerke von Bayard, die Mittheilung[6]), er habe beobachtet, dass wenn man ungefähr ein Pfund Wasser auf eine grosse Eisenluppe giesse, welche noch zu weich zum Hämmern sei, keine Verdampfung erfolge, sondern das Wasser

1) Hist. de l'acad. de Berlin. A. 1746. Berlin 1748. 4°. p. 43. — Nollet, welcher fast gleichzeitig, bei seinen Versuchen über die Verdampfung des Wassers, Wassertropfen auf eine heisse Eisenplatte fallen liess, war nicht so glücklich, das Phänomen zu entdecken. Mémoires de l'acad. de Paris. A. 1748. Paris 1752. 4°. p. 69; es ist dies, nebenbei bemerkt, dieselbe Abhandlung, welche bekanntlich die Entdeckung der Endosmose enthält (p. 101).

2) 'De aquae communis nonnullis qualitatibus. Duisburgi 1756. p. 30 etc.

3) Introductio ad philos. natur. Lugd. Bat. 1762. 4°. t. II. p. 580. § 1458.

4) Observations de physique. Paris 1778. 4°. t. XI. p. 30.

5) L. c. t. XI. p. 411.

6) L. c. t. XII. p. 292.

auf dem glühenden Metall rolle, ohne letzteres fast zu berühren; umgekehrt zeige sich nur eine sehr langsame Verdampfung, wenn glühendes Eisen in kaltes Wasser getaucht werde.

Eingehender über die Umkehrung des Leidenfrost'schen Versuches berichtet[1]) schliesslich Socquet, welcher in der Spiegelmanufactur Briati in Venedig beobachtet hatte, dass eine glühende Glasmasse von circa vierzig Pfund Gewicht in ein mit kaltem Wasser gefülltes grosses Marmorbassin getaucht, keine augenblickliche Verdampfung bewirkte, sondern in dem ruhigen Wasser als rothglühende Masse deutlich zu sehen war, und nur da, wo das Eisen, mit welchem die Glasmasse gehalten wurde, mit dem Wasser in Berührung kam, ein Aufbrausen erfolgte.

1) Journal de physique. Paris 1799. 4°. t. VI. p. 441. — Gilbert's Ann. 1800. **6.** p. 407.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1892. ANNALEN № 11.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLVII.

I. *Ueber das Verhalten des allotropen Silbers gegen den electrischen Strom; von A. Oberbeck.*

(Zweite Mittheilung.)[1])

7.

Am Schlusse der ersten Mittheilung sind kurz alle diejenigen Einflüsse angeführt worden, welche Veränderungen des allotropen Silbers, insbesondere seines electrischen Leitungswiderstandes, hervorbringen. Dieselben sind so mannichfaltiger Art und zum Theil so energisch, dass ihre Untersuchung mit Rücksicht auf das allgemeine Problem der Leitung der Electricität, das gerade bei metallischen Leitern noch weit von einer befriedigenden Lösung entfernt ist, recht lohnend erschien.

Ausserdem dürfte auch die Eigenthümlichkeit des Silbers, Oberflächen der verschiedensten Art mit einer Schicht zu bedecken, die je nach der Behandlung eine sehr geringe oder eine ziemlich grosse Leitungsfähigkeit zeigt, für mancherlei Anwendungen von Nutzen sein.

Ausser der Herstellung grosser und bequem zu handhabender Widerstände von geringen Dimensionen möchte ich erwähnen, dass man gut leitende Ueberzüge zum Ersatz von Graphitüberzügen bei der Electrolyse verwenden könnte.

Vorbedingung für etwaige Anwendungen ist eine genauere Kenntniss aller je nach den Umständen förderlichen oder nachtheiligen Einflüsse.

Dementsprechend wird zunächst die *Herstellung des zu benutzenden Materials* näher besprochen (Abschnitt 8).

Es folgt das Studium des Einflusses der *Erwärmung* (Abschnitt 9), der *Lichtwirkung* (Abschnitt 10), der *Einwirkung von Säuren und Salzlösungen* (Abschnitt 11), der *Feuchtigkeit* (Ab-

1) Fortsetzung von Wied. Ann. **46.** p. 265—280. 1892.

Digitized by Google

schnitt 12). Da die Präparate gegen *mechanische Deformationen* recht empfindlich sind, so wurden auch diese untersucht (Abschnitt 13). Zum Schlusse (Abschnitt 14) folgen einige *historische und theoretische Bemerkungen.*

8.

Als Ausgangspunkte zur Herstellung der Silbermodificationen dienen hauptsächlich die vier folgenden Mischungen:

1. Lösungen von Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz), Ferrosulfat und Silbernitrat;

2. Lösungen von Natriumcitrat, Ferrosulfat und Silbernitrat;

3. Natronlauge und Dextrin in wässeriger Lösung und in kleinen Mengen zuzusetzende Silbernitratlösung;

4. Soda und Tannin und Silbernitratlösung.

Bei der ersten Mischung bildet sich nach kurzer Zeit ein dunkler Niederschlag von Silber, welcher nach Trennung von der Mutterlauge weiter verarbeitet werden kann.

Im zweiten Falle entsteht zwar auch ein Niederschlag. Derselbe löst sich aber mit intensiv rother Farbe in grösseren Mengen von destillirtem Wasser auf. Aus dieser Lösung wird das Silber durch Zusatz verschiedener neutraler Salzlösungen niedergeschlagen.

Im dritten und vierten Falle entstehen sofort tief dunkelroth gefärbte Lösungen. Die Abscheidung des Silberniederschlags erfolgt hier erst durch Zusatz starker Säuren (Salpetersäure und Schwefelsäure). Das nach diesen vier Methoden hergestellte Silber zeigte in vielen Beziehungen charakteristische Verschiedenheiten, sodass ich dementsprechend *vier Gattungen von Silbermodificationen* unterscheiden will.

Hiermit soll indess nur kurz ausgedrückt werden, dass als Ausgangspunkte der einzelnen Präparate die obengenannten vier Mischungen (im wesentlichen nach den quantitativen Vorschriften, welche Carey Lea angibt), gedient haben.

In der weiteren Behandlung habe ich mancherlei Veränderungen vorgenommen und dabei eine grosse Mannichfaltigkeit von Silberpräparaten erhalten. Dieselbe ist so gross, dass es um so mehr geboten schien, in den Ausgangspunkten eine gewisse Beschränkung eintreten zu lassen.

Digitized by Google

Insbesondere Farbe und Metallglanz hängen wesentlich von weiteren Zusätzen, die man zu den Lösungen macht, von der Concentration der Mischungen, von der Länge und Sorgfalt des Auswaschens und vielen anderen Nebenumständen ab.

Bevor ich eine kurze Uebersicht der einzelnen Präparate gebe, will ich über ihre Herstellung noch Folgendes bemerken.

Nachdem der Silberniederschlag in einem Becherglas sich gebildet hatte, blieb er einen Tag oder auch wohl länger stehen, bis er sich am Boden gut abgesetzt hatte. Hierauf wurde die Mutterlauge abgegossen und durch destillirtes Wasser (in einigen Fällen durch verdünnte Salzlösungen) ersetzt. Diese Operation wurde gewöhnlich noch ein- bis zweimal wiederholt. Endlich wurde das Wasser möglichst vollständig entfernt. Der Silberniederschlag blieb dann als schwarze, breiartige Masse zurück. Für die Herstellung einer gleichmässigen, glänzenden Schicht darf dieselbe nicht mehr zu viel Wasser enthalten. Allerdings spielt hierbei das mit Silber zu überziehende Material eine gewisse Rolle, je nachdem dasselbe die Feuchtigkeit schneller oder langsamer einsaugt. Silberschichten konnten aufgetragen werden auf Papier, Pappe, glattes Holz, Gyps, Glas, Porzellan. Cartonpapier erwies sich in der Behandlung am bequemsten und habe ich die meisten Versuche mit Silberpräparaten auf dieser Unterlage angestellt.

Mit Hülfe eines weichen Pinsels wird der Silberbrei auf die zu überziehende Fläche aufgetragen und durch mehrmaliges Bestreichen bewirkt, dass die Silberschicht die Fläche überall vollständig, aber nicht in zu grosser Dicke bedeckt. Ist die Schicht zu dünn, so wird der Metallglanz beim Eintrocknen schlechter, die Farbe dagegen dunkler. Ist dieselbe zu dick, so bilden sich später Risse und Sprünge. Letzteres findet insbesondere dann statt, wenn der Niederschlag noch sehr feucht war.

In der nunmehr folgenden Uebersicht der einzelnen Silberpräparate will ich sofort auch einige Angaben über ihren Leitungswiderstand hinzufügen. Zu dem Zwecke wurden einige Streifen von gleicher Länge und Breite von den einzelnen Blättern abgeschnitten und einige Tage nach ihrer Herstellung in der früher beschriebenen Weise untersucht. Auf Zahlenangaben verzichte ich an dieser Stelle, da es bei der oben

Digitized by Google

besprochenen Art der Herstellung nicht ausführbar ist, die Schichten von gleicher Dicke herzustellen. Auch scheint die Molecularmodification nicht überall ganz gleich ausgefallen zu sein, wie sich aus der Verschiedenheit der Widerstandswerthe bei Streifen von verschiedenen Stellen desselben Blattes zeigte. Im ganzen kann man sagen, dass bei metallglänzenden Schichten der Widerstand gerade dann grösser ausfiel, wenn die Stelle hellglänzend und lebhaft gefärbt, kleiner, wenn der Glanz geringer und die Färbung dunkler war.

Gattung I.

Nach den oben angegebenen Vorschriften erhält man ohne weitere Zusätze:

1. Goldfarbiges Silber;
2. kupferfarbiges Silber.

Silber der ersten Art entsteht, wenn man mit stark verdünnten Lösungen arbeitet und das Waschen des Niederschlages nicht zu lange fortsetzt. Indess nimmt häufig das goldfarbige Präparat mit der Zeit eine dunklere Färbung an und nähert sich der zweiten Sorte.

3. Ein Theil des erhaltenen Niederschlages wurde nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol behandelt. Nach Entfernung des überschüssigen Alkohols wurde der jetzt viel schneller trocknende Silberbrei aufgetragen. Derselbe gab ein braunes Präparat von sehr geringem Glanz.

4. Bei Zusatz von etwas Natronlauge zu der letzten Portion des Waschwassers war das Silber glanzlos und dunkelgrau.

5. Als an Stelle des Natrons in gleicher Weise etwas Ammoniak hinzugefügt worden war, entstand hellbraunes, glanzloses Silber.

Alle diese Präparate *leiteten die Electricität*, am besten Nr. 4, ziemlich gut Nr. 2, die übrigen erheblich schlechter.

II. Gattung.

Bei dem Auswaschen des Niederschlages war ein Theil desselben bereits in dunkelrothe Lösung übergegangen. Letztere wurde abgegossen.

1. Durch Zusatz von Magnesiumsulfat zu derselben ergab sich hellblaues, glänzendes Silber.

Digitized by Google

2. Nahezu ein gleiches Präparat erhielt ich durch eine concentrirtere Lösung von Natriumsulfat.

3. Nach Zusatz von Natronlauge zu der letzten Mischung entstand dagegen dunkelolivengrünes Silber.

Der oben erwähnte Niederschlag löste sich in sehr verdünnter Natriumsulfatlösung auf.

4. Durch Magnesiumsulfat fiel aus dieser Lösung ein Niederschlag, der goldfarbenes Silber ergab.

5. Ein ähnliches Präparat lieferte ein Zusatz von Nickelsulfatlösung.

6. Ammoniak wirkte auf die Lösung sehr langsam. Die Silberschicht war hellbraun mit schwachem Glanz.

Verdünnte Schwefelsäure sowie Kochsalzlösung gaben ganz im Gegensatz zu den sonstigen, fast schwarzen Niederschlägen hellgelbe lederartige Massen, die nicht weiter verarbeitet, resp. auf ihre Leitungsfähigkeit untersucht werden konnten.

Alle übrigen Präparate leiteten mit Ausnahme von Nr. 3, welches auch sonst sich von den übrigen Silberarten merklich unterschied.

Gattung III.

Aus der oben erwähnten dunkelrothen, stark alkalischen Lösung erhält man nur durch starke Säuren Niederschläge. Carey Lea hat gefunden, dass die Farbe des Silberpräparates wesentlich von der Concentration der hinzugefügten Säure abhängt. Wurden zu je 100 ccm Lösung 100 ccm destillirtes Wasser hinzugefügt, denen resp. 2, 4, 6, 8 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden war, so erhielt man gelbgrüne, blaugrüne und hellblaue glänzende Präparate.

Schwächere Säuren, wie Essigsäure und Borsäure, gaben auch in grossem Ueberschuss keine Niederschläge. Als dann noch etwas Schwefelsäure hinzugefügt wurde, entstand im ersten Falle ein bronzefarbenes Silber, im zweiten ein hellblaues Präparat, welches sich nicht unwesentlich von dem unmittelbar durch Schwefelsäure erzeugten unterschied. Letzteres wird auch erzeugt, wenn man an Stelle von Schwefelsäure Salpetersäure benutzt.

Gattung IV.

Man erhält die Silberpräparate ebenfalls durch Schwefelsäure und Salpetersäure. Auch hier hängt die Färbung von

Digitized by Google

der Concentration der Säuren ab; dieselbe geht um so mehr von Goldgelb zum Hellblau über, je concentrirter die Säure ist. Gelegentlich wurde auch hier der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alkohol behandelt. Ich erhielt dabei schön glänzendes, hellblaues Silber.

Alle Präparate der Gattungen III und IV isoliren und unterscheiden sich dadurch wesentlich von der grossen Mehrzahl der Silberarten I und II. Wie wir weiter sehen werden, sind die Gattungen III und IV unter sich dadurch verschieden, dass erstere durch eine Reihe von Agentien verändert und leitend gemacht werden kann, letztere dagegen diesen Einflüssen widersteht.

Bei der grossen Verschiedenartigkeit der beschriebenen Silberpräparate, von denen ein Theil keinerlei Metallglanz mehr zeigt, schien es von Interesse festzustellen, ob dieselben *eine besonders charakteristische Eigenschaft besitzen: durch Druck in Silber von gewöhnlichem Aussehen sich zu verwandeln.* Carey Lea hat gefunden[1]), dass die von ihm untersuchten Silberblätter durch den kräftigen Strich eines stumpfen Stiftes in gewöhnliches Silber übergeführt werden. Hierzu wurde ein Glasstab, der unten rund geschmolzen war, benutzt. Mit Leichtigkeit und bei geringem Druck konnten diese Silberstriche bei allen Präparaten von I und II, mit alleiniger Ausnahme von III, 3, hergestellt werden. Die Silberarten III und IV haben meist eine glattere Oberfläche. Infolgedessen musste der Druck etwas kräftiger sein. Dann gelangen auch bei ihnen die Silberstriche. In einer Reihe von Fällen wurde durch einen derartigen, in der Längsrichtung eines Blättchens ausgeführten Silberstrich der Leitungswiderstand verringert. Bei anderen Präparaten fand dies jedoch nicht statt, sodass anzunehmen ist, dass durch die angeführte Operation die Continuität der einzelnen Theile gestört worden ist.

9.

Wie schon früher erwähnt[2]), wird der Molecularzustand des Silbers durch verschiedenartige Einflüsse verändert. Von

1) Diese Erscheinung ist auch schon von anderen beobachtet worden; vgl. den letzten Abschnitt.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. **46**. p. 280. 1892.

Digitized by Google

diesen wurde zunächst die *Temperaturerhöhung* untersucht. Die Versuche wurden nach zwei verschiedenen Methoden angestellt. Bei der ersten wurde eine Anzahl Silberstreifen verschiedener Arten von je 8 cm Länge und 1 cm Breite nach Beobachtung ihrer Widerstände gemeinsam in einen Erwärmungsapparat gebracht und einige Zeit (mindestens 10 Minuten) auf höherer Temperatur erhalten. Der Erwärmungsapparat war ein rechteckiger Kupferkasten. Um die früher erwähnte Einwirkung von Feuchtigkeit auszuschliessen, war am Boden desselben ein kleinerer, mit Chlorcalciumstücken gefüllter Kasten aufgestellt. Die einzelnen Blätter waren zusammen von einer Papierhülle umgeben. Die Erwärmung geschah durch einen Bunsen-Brenner, dessen Flammenhöhe so regulirt wurde, dass die gewünschte Temperatur einige Zeit constant blieb. Letztere wurde an einem Thermometer abgelesen, welches durch eine Oeffnung des Deckels in den Kasten eingeführt werden konnte. Nach Beendigung der Erwärmung erkalteten die Silberpräparate in dem Kasten und wurden dann von neuem mit möglichstem Ausschluss der Feuchtigkeit auf ihren Widerstand untersucht. Da hier jedesmal eine grössere Anzahl von Streifen gleichzeitig erwärmt wurde, so gab diese Methode Aufschluss *über das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Sorten.*

Bei der zweiten Methode wurden die *Veränderungen des Widerstandes eines Streifens während der Erwärmung* verfolgt. Zu dem Zwecke führten zwei Messingstäbe durch Oeffnungen des Deckels. Dieselben waren unten mit Klemmschrauben versehen, zwischen denen der Streifen horizontal in dem Erwärmungsgefäss befestigt war. Auch hier war durch eine lose Papierhülle der Streifen gegen die directe Strahlung der Seitenwände des Kastens geschützt. Die Messingstäbe berührten zwar den Kupferdeckel nicht, waren aber noch besonders durch Glasröhren mit Asbestfüllung isolirt.

In den folgenden drei Tabellen sind einige nach der ersten Methode erhaltene Resultate zusammengestellt.

Die römischen und arabischen Ziffern beziehen sich auf die in dem vorigen Abschnitte besprochenen Gattungen des Silbers. Ausserdem sind noch die Farben der Präparate vor der Erwärmung hinzugefügt. Die Widerstände vor und nach der Erwärmung sind, wie früher, in Ohm angegeben. Un-

Digitized by Google

mittelbar nach der Untersuchung wurden die Widerstände in den Exsiccator gelegt und meist einige Tage später nochmals geprüft.

Tabelle 1.

Widerstandsänderung durch Erwärmung auf 110°.

	Vorher	Nachher	Nach 12 Tagen
I. 1. Goldfarben	350 000	3 920	4 210
I. 2. Kupferfarben	8 930	128	153
I. 3. Dunkelbraun	79 600	19 600	24 000
II. 1. Hellblau	1 110	263	285
II. 4. Goldfarben	55 000	575	788

Die Farbe der Blätter war durch die Erwärmung nicht wesentlich verändert worden.

Tabelle 2.

Widerstandsänderung durch Erwärmung auf 160°.

	Vorher	Nachher	Nach 8 Tagen
I. 1. Goldfarben	280 000	100	108
I. 2. Kupferfarben	13 200	7,0	8,2
I. 3. Dunkelbraun	59 000	6,4	7,4
II. 1. Hellblau	1 240	203	247
II. 3. Olivengrün	∞	∞	∞
II. 4. Goldfarben	13 900	46,4	51,0
III. Hellgrün	∞	9 200	10 000
III. Hellgelb	∞	700	790
III. Broncefarben	∞	730	745
IV. Hellblau	∞	∞	∞

In diesem Falle war die Färbung der meisten Blätter in Grau von verschiedenen Nuancen übergegangen. Nur II, 3 und IV waren auch dem Ansehen nach unverändert geblieben.

Tabelle 3.

Widerstandsänderung durch Erwärmung auf 200°

	Vorher	Nachher
I. 2. Kupferfarben	15 000	2,9
I. 3. Dunkelbraun	70 000	4,7
II. 4. Goldfarben	6 930	51,4
III. Gelbgrün	∞	113
III. Broncefarben	∞	39,4
IV. Hellblau	∞	∞

Digitized by Google

Die fünf ersten Blätter waren hellgrau, das letzte hatte eine dunklere Farbe erhalten. Aus den Tabellen ergeben sich die folgenden Sätze:

1. Die Silberstreifen der Gattungen I und II, welche schon vor der Erwärmung leiten, erfahren bei Temperaturerhöhungen von 110°, 160° und 200° eine mit der Temperatur steigende Herabsetzung des Widerstandes.

2. Die Streifen der Gattung III, welche zuvor isoliren, werden nach Erwärmung auf 160° leitend.

3. Die Streifen der Gattung IV (und das sich ähnlich verhaltende Präparat II, 3) bleiben auch nach der Erwärmung Isolatoren.

4. Nach einer Reihe von Tagen nimmt der Widerstand bei den leitenden Blättern um einen mässigen Betrag wieder zu.

Von den nach der zweiten Methode angestellten Versuchen theile ich zunächst die folgenden Beispiele (Tabellen 4 bis 7) mit. Da auch die Zeit, welche der Streifen auf einer bestimmten höheren Temperatur erhalten wird, einen Einfluss auf den Widerstand ausübt, so ist unter z die Anzahl der Minuten angegeben, welche seit dem Beginn der Erwärmung verflossen ist. Unter t und w stehen die einander entsprechenden Temperaturen und Widerstandswerthe.

Tabelle 4.

I. 1. Goldfarben.

z	t	w	z	t	w
0	18°	47 500	0	18°	17.0
5	42°	44 000	5	50°	17,6
6	50°	30 000	10	90°	18,8
7	58°	20 000	12	120°	19,2
9	63°	15 000	14	150°	19,5
11	71°	10 000	15	160°	19,4
15	88°	4 000	Hierauf Abkühlung und neue Erwärmung.		
17	102°	2 000		22°	16,9
18	112°	1 000		60°	17,4
22	120°	500		90°	18,0
26	132°	200		140°	19,6
28	150°	100		170°	20,0
40	150°	25		190°	21,0
46	165°	20		205°	21,0
Hierauf Abkühlung und neue Erwärmung am folgenden Tage.			Nach Abkühlung		
				21°	15,0

Digitized by Google

Tabelle 5.

I. 2. Kupferfarben.

z	t	w	z	t	w
0	18°	3080	Hierauf Abkühlung und neue Erwärmung.		
2	43°	2800			
4	54°	2000		20°	7,6
6	72°	1000		70°	8,1
8	89°	600		115°	8,6
10	110°	300		150°	8,9
13	121°	150		170°	8,8
15	128°	100		195°	8,0
20	140°	30		205°	7,6
28	147°	15		220°	7,2
38	154°	10	Bei weiterer Erwärmung schnelle Zunahme des Widerstandes		
41	170°	9			

Tabelle 6.

II. 1. Blaugrün.

z	t	w	z	t	w
0	20°	19 040	0	20°	83,4
	50°	18 000		45°	88,6
	80°	15 000		60°	87,0
	95°	10 000		100°	77,0
	110°	3 000	7′	150°	64,0
6′	115°	1 000	Abkühlung		
15′	115°	150			
	125°	100		20°	62
	130°	80			
Hierauf Abkühlung und später neue Erwärmung					

Tabelle 7.

III. Hellgrün.

z	t	w	z	t	w
0	20°	∞	0	18°	2190
	50°	∞		30°	2300
	55°	Beginn der Leitung		50°	2100
			10′	75°	1900
	80°	1 000 000		130°	980
	90°	500 000	Abkühlung und dann abermalige Erwärmung		
	110°	30 000			
	120°	10 000		18°	1244
10′	125°	5 000		50°	1170
15′	125°	3 000		90°	1040
	135°	2 000		100°	1000
	140°	1 800		125°	900
Hierauf Abkühlung und später neue Erwärmung.				135°	840
			Bei weiterer Erwärmung Zunahme des Widerstandes bis ∞		

Aus den vorstehenden Tabellen, sowie aus vielen anderen ähnlich verlaufenden Versuchsreihen folgt zunächst für die Silbergattungen I und II, dass der Widerstand derselben bei der ersten Erwärmung bis zu den Temperaturen von 50° bis 60° nur wenig abnimmt. Bei weiterer Erwärmung wird die Verringerung des Widerstandes sehr bedeutend. Dieselbe hängt dann auch von der Zeit ab, während welcher die höhere Temperatur andauert. Die Steigerung der Temperatur über 100° hinaus muss mit einiger Vorsicht ausgeführt werden. Für jedes Präparat gibt es eine gewisse Temperaturgrenze, deren Ueberschreitung anstatt einer Verminderung eine Steigerung des Widerstandes bewirkt. Man wird dieselbe wohl der beginnenden Oxydation des Silbers zuzuschreiben haben.

War dieser Grenzwerth noch nicht erreicht, so blieb die grosse Widerstandsverminderung auch nach der Abkühlung bestehen. Der bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Werth ist stets nur ein kleiner Bruchtheil des Anfangswiderstandes.

Wird hierauf die Erwärmung wiederholt, so tritt zunächst eine Steigerung des Widerstandes — allerdings nur von geringer Grösse — ein. Erst wenn man der bei der ersten Erwärmung erreichten Temperaturgrenze nahe kommt, oder dieselbe überschreitet, erfolgt ein weiterer Niedergang des Widerstandes, der sich auch nach der Abkühlung erhält. Hiernach darf man wohl in Uebereinstimmung mit der mehrfach erwähnten Farbenveränderung der Präparate schliessen, dass durch Steigerung der Temperatur eine weitgehende Aenderung der Molecularbeschaffenheit nach der Richtung des gewöhnlichen Silbers eintritt.

Die Widerstandszunahme bei einer zweiten und dritten Erwärmung ist analog dem Verhalten der Leiter erster Klasse.

Die Gattungen I und II unterscheiden sich dadurch, dass man bei der ersten den Widerstand durch Erwärmung auf ausserordentlich kleine Werthe bringen kann, während dies bei II infolge der Ueberschreitung des oben erwähnten Grenzwerthes misslingt.

Die Silberarten III, welche bei gewöhnlicher Temperatur isoliren, fangen zwischen 50° und 60° an schwache Leitung zu zeigen. Die Beobachtung derselben wurde, wie hier beiläufig bemerkt werden mag, in der folgenden Weise ausgeführt.

Digitized by Google

Sind in die vier Seitenzweige der Wheatstone'schen Brücke der Reihe nach die folgenden Werthe eingeschaltet: 10 000 Ohm, 100 Ohm, ein grosser bekannter Widerstand (gewöhnlich 5000 Ohm) und der unbekannte, sehr grosse (zunächst unendliche) Widerstand, so beobachtet man eine bestimmte Ablenkung der Magnetnadel. Der Beginn des Rückganges der Nadel nach dem Nullpunkt zu zeigte an, dass die Isolation aufhörte. Aus der Anzahl der zurückgegangenen Scalentheile kann man leicht die dabei eingetretenen Widerstandswerthe berechnen. War der Rückgang bis über den Nullpunkt erfolgt, so wurde in gewöhnlicher Weise durch Stöpselung die Nadel wieder auf denselben zurückgeführt.

Nach dem ersten Eintritt der Leitung bleibt der Widerstand noch sehr gross und erst bei Temperaturen über 100° wird derselbe kleiner. Erneute Erwärmungen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei den anderen Gattungen. Die Grenztemperatur, von welcher an die Zerstörung des Präparates beginnt, liegt hier ziemlich niedrig (bei etwa 140°).

Die Silbergattung IV widersteht dem Einflusse der Erwärmung und bleibt Nichtleiter.

10.

An die Temperaturerhöhung schliesse ich zunächst einige Bemerkungen über die *Wirkung des Lichtes.* Am empfindlichsten war hierbei die GattungI. Die Versuche wurden in der folgenden Weise angestellt. Ein breiteres Blatt von kupferfarbenem Silber wurde in einen Copirrahmen eingelegt, die eine Hälfte mit schwarzer Pappe bedeckt und dann einer intensiven Sonnenstrahlung ausgesetzt. Nach bestimmten Zeiten wurden einzelne Streifen von dem Blatte abgeschnitten und hierauf die Belichtung des Restes fortgesetzt. Schliesslich wurden die Widerstände der belichteten und nichtbelichteten Theile untersucht. Dies geschah unmittelbar nach Beendigung des Versuches und dann noch einmal ungefähr drei Monate später.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo z die Zeit der Belichtung in Minuten bedeutet.

Digitized by Google

Tabelle 8.

z	den 12. April 1892. belichtet	nicht bel.	den 7. Juli 1892. belichtet	nicht bel.
5′	1064	17 550	351,0	7200
10′	315	20 800	138,5	9000
15′	165	21 200	82,6	8200
60′	104	20 400	57,0	8120
120′	95	17 200	52,6	6810

Dass hierbei die Temperaturerhöhung nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben kann, geht wohl einfach daraus hervor, dass die Widerstandsabnahme mit der Zeit der Belichtung (bis zu zwei Stunden) immer weiter fortschreitet. Die Wirkung ist in den ersten 15 Minuten eine beträchtliche und nimmt dann erheblich ab.

Der weitere Rückgang des Widerstandes ist bei den belichteten und nicht belichteten Stellen ziemlich gleichmässig und beträgt ungefähr ein Drittel bis Einhalb der früheren Werthe. Er ist bei den lang belichteten Blättern etwas kleiner, wie bei den kürzere Zeit belichteten.

Auch diffuses Tageslicht bringt zum Theil recht merkliche Wirkungen hervor. Drei Blätter von 36 cm Länge und 3,5 cm Breite wurden an zwei aufeinanderfolgenden, wolkenlosen Tagen an einem Fenster der Strahlung des Himmelslichtes ausgesetzt. Dieselben wurden von Zeit zu Zeit untersucht und gaben dabei die untenstehenden Widerstände. Unter I ist ein Blatt kupferfarbiges Silber zu verstehen. IIa und IIb gehören der Gattung II an, das eine war blaugrün, das andere gelbgrün. Unter *z* ist die Anzahl der Minuten der Exposition zu verstehen.

Tabelle 9.

z		II	IIa	IIb
d. 21. Juli	0	951	52200	88000
	105′	760	42100	85600
	225′	633	35200	84000
	370′	522	31600	82200
d. 22. Juli	0	452,6	28340	83200
	150′	336,4	21660	77400

Digitized by Google

In der Zwischenzeit waren die Blätter im Dunkeln aufbewahrt worden. Trotzdem war bei den beiden lichtempfindlicheren Blättern in der Zeit von etwa 16 Stunden noch ein weiterer, nicht unbeträchtlicher Rückgang eingetreten, während bei dem weniger empfindlichen Blatt IIb eine geringe Zunahme des Widerstandes stattgefunden hatte.

11.

Taucht man ein Silberblatt in eine Salzlösung oder in eine Säure und hierauf in destillirtes Wasser, so findet man, nachdem das Blatt lufttrocken geworden ist, fast immer eine Veränderung des Widerstandes — in den meisten Fällen eine Veringerung derselben. Doch ist der Einfluss quantitativ sehr verschieden. Die Untersuchung desselben hat an sich ein grosses Interesse, da es sich hierbei um Feststellung von Molecularänderungen handelt, welche durch eine Art von Contactwirkung hervorgebracht werden. Ausserdem aber bietet die Behandlung mit Chemikalien das einfachste Mittel, um Silberschichten von geringer Leitungsfähigkeit in solche, die recht gut leiten, zu verwandeln.

Da es sich darum handelte, die Untersuchung einer beträchtlichen Zahl von Proben ohne allzu grossen Zeitverlust auszuführen, so wurde der folgende Weg eingeschlagen. Aus den Silberblättern wurden Streifen von 1 cm Breite und 20 cm Länge herausgeschnitten. Auf der Rückseite wurde eine Länge von 8 cm durch einen Strich markirt. Bis hierhin wurde das Blatt in die zu untersuchende Lösung eingetaucht und blieb in derselben etwa 30 Sec. Hierauf erfolgte die Abspülung der Lösung mit destillirtem Wasser. Die Widerstandsbestimmung erfolgte stets erst nach einer Reihe von Tagen, sodass das Blatt jedenfalls lufttrocken war. Von dem nicht eingetauchten Theile wurde gleichzeitig eine ebenso grosse Länge untersucht.

In den meisten Fällen trat auch ein Farbenunterschied zwischen dem eingetauchten und dem unveränderten Theil ein. Doch erwies sich auch hier die Widerstandsänderung als viel empfindlicher und charakteristischer als die Aenderung der Färbung.

Wie zu erwarten war, hängt die Wirkung von der Concentration der Säure oder Salzlösung ab. Infolge dessen wur-

Digitized by Google

den die meisten Chemikalien in verschiedenen Concentrationen angewandt. Die folgenden Tabellen sollen wiederum nur einige Beispiele der ausgeführten Untersuchungen geben. Da das Verhalten der einzelnen Gattungen verschieden ist, so wurde von jeder ein Präparat angewandt. Die Blätter der ersten Gattung hatten inzwischen eine helle Kupferfarbe angenommen. Diejenigen der zweiten Gattung (entsprechend II, 1) waren hellblau, der dritten hellgrün, der vierten etwas dunkler blaugrün. In den folgenden Tabellen ist zunächst der Procentgehalt der Säure oder Salzlösung angegeben. Es folgt dann unter A der Widerstand des unberührten Probeblattes, unter B derjenige des eingetauchten Stückes.

Tabelle 10.

Einwirkung von Schwefelsäure.

	I		II		III	
	A	B	A	B	A	B
45%	2050	1,8	170 000	32,0	∞	18,2
20%	2150	2,9	190 000	66,2	∞	953
5%	1130	3,1	290 000	31,1	∞	130 000
1%	2120	6,5	310 000	19,8	∞	gross
½%	3020	32,7	290 000	72,8	∞	gross

Der Einfluss auf die beiden ersten Gattungen ist ein sehr bedeutender, und wird erst bei den schwächsten Concentrationen geringer. Die dritte Gattung wird leitend. Doch hängt die erlangte Leitungsfähigkeit sehr von der Concentration der Säure ab. Die Bezeichnung „gross“ soll andeuten, das zwar noch Leitungsfähigkeit vorhanden war, der Widerstand aber mehrere Millionen überstieg. Die Gattung IV ist hier, wie auch stets in der Folge in die Tabellen *nicht* mit aufgenommen, da dieselben durch keine Einwirkung leitend wurde.

Die Farben der eingetauchten Theile waren graugelb bei I und II. Bei der schwächsten Concentration war der eingetretene Farbenunterschied nur unbedeutend.

Bei III war bei den stärkeren Concentrationen die Farbe hellbraun. Bei IV war nur eine geringe Aenderung der Färbung zu constatiren. Salzsäure und Salpetersäure verhalten sich ähnlich, doch ist bei der letzten Säure die Wirkung schwächer.

Digitized by Google

Eine Reihe von Salzläsungen, welche Chlor, Brom und Jod nicht enthalten, aber schwach sauer reagiren, z. B. Kupfersulfat, Kupfernitrat, Nickelsulfat bewirken eine mässige Erniedrigung des Widerstandes. Ihr Einfluss reicht hin um Gattung III schwach leitend zu machen. Sehr stark wirksam sind dagegen die Chlorverbindungen. Wesentlich verschieden verhalten sich aber die Chloride derjenigen Metalle, welche nur *eine* Chlorverbindung besitzen, und derjenigen, welche auch Chlorüre bilden. Von ersteren kamen Chlornatrium, Calciumchlorid, Cadmiumchlorid zur Untersuchung, von letzteren Eisenchlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid.

Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel der ersten Klasse von Chloriden. Die Anordnung der Tabelle ist dieselbe wie zuvor.

Tabelle 11.

Einwirkung von Calciumchlorid.

	I		II		III	
	A	B	A	B	A	B
10%	6 460	4,7	420 000	25,2	∞	39,2
5%	7 560	11,2	145 000	62,1	∞	41,0
1%	12 800	7,4	230 000	129,0	∞	642,0
0,25%	3 400	6,3	260 000	124,3	∞	5 320,0
0,05%	1 800	15,0	300 000	120,5	∞	18 100,0
0,01%	2 440	51,8	310 000	86,0	∞	3 500 000

Auch hier ist im Einzelnen die Wirkung ähnlich, wie bei der Schwefelsäure. Bei den beiden ersten Gattungen ist der Einfluss noch nahezu derselbe bis zu der vorletzten Concentration, bei welcher nur noch fünf Theile Salz auf 10 000 Theile Wasser kommen. Bei III ist wieder der Einfluss der Concentration merklich.

Brom und Jodverbindungen verhalten sich ähnlich, doch sind letztere (Na J) schwächer wirksam. Die Färbung ist überall in Gelbgrau, z. Th. auch in reines Grau übergegangen. Bei der schwächsten Concentration war die Veränderung der Färbung überhaupt nur gering.

Als Beispiel der zweiten Klasse der Chloride mag die folgende Tabelle dienen. Hier waren die Concentrationen nicht genau bestimmt, da eine bereits vorhandene Salzlösung benutzt wurde. Aus derselben wurden die beiden folgenden

Digitized by Google

Lösungen durch Verdünnung auf $^1/_4$ und $^1/_{16}$ hergestellt. In der Tabelle mögen dieselben kurz mit *a*, *b*, *c* bezeichnet werden.

Tabelle 12.

Einwirkung von Eisenchlorid.

	I		II		III	
	A	B	A	B	A	B
a	956	?	114 000	∞	∞	∞
b	1330	119,0	250 000	5800	∞	1632
c	1670	30,0	150 000	128	∞	95,2

Was zunächst die Farbe betrifft, so war dieselbe bei Concentration *a* in Dunkelviolett übergegangen. Auch bei *b* war dieselbe noch dunkel und erst bei *c* zeigte sich die sonst gewöhnlich auftretende, graugelbliche Farbe. Blatt I (nach Wirkung der Lösung *a*) leitete zwar, doch konnte hier der Widerstand nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Derselbe war von der Dauer und Richtung des Stromes abhängig und zeigte fortdauernd grosse Schwankungen.

Kupferchlorid und Quecksilberchlorid gaben ganz ähnliche Resultate: Bei grösseren Concentrationen intensive, dunkle Färbung, grossen und schwankenden Widerstand oder überhaupt keine Leitung, bei geringerer Concentration hellere, ins Grau spielende Farben und geringeren Widerstand.

Diese Erscheinung findet wohl dadurch ihre Erklärung, dass die genannten Chloride bei grösseren Concentrationen nicht allein eine Art von Contactwirkung ausüben, sondern direct Chlor an das Silber abgeben, sodass sich dasselbe wenigstens zum Theil in Chlorsilber verwandelt und hiernach die Farben dünner Blättchen auftreten. Dem Durchgange des galvanischen Stromes wird dementsprechend ein sehr grosser Widerstand entgegenstehen. Auch ist anzunehmen, dass, wenn überhaupt Leitung vorhanden ist, gleichzeitig chemische Zersetzungen (nicht allein an den Electroden, sondern auch im Innern der Substanz) eintreten. Hieraus würde sich das oben beschriebene Verhalten des einen Blattes erklären. Mit abnehmenter Concentration nimmt die chemische Wirkung ab. Es überwiegt dann die reine Contactwirkung, wie sie von den übrigen Chloriden ausgeübt wird.

Die grosse Leitungsfähigkeit, welche den Silberblättern

Digitized by Google

durch Behandlung mit Chemikalien ertheilt werden kann, ist mit Vortheil für manche Zwecke bei den Arbeiten mit grossen Silberwiderständen zu verwenden. Werden die Enden eines längeren Silberstreifens in eine entsprechende Salzlösung getaucht und gut leitend gemacht, so braucht nun bei dem Einspannen derselben zwischen Klemmschrauben keine besondere Vorsicht mehr angewandt werden, da dieselbe jetzt eine gut leitende Schicht fasst, von der aus erst der Uebergang in den schlechten Leiter stattfindet.

12.

Schon in der ersten Mittheilung wurde ausführlich erörtert, dass die *Feuchtigkeit* der Silberstreifen einen bedeutenden Einfluss auf ihren Widerstand ausübt, dass häufig erhebliche Schwankungen während der Beobachtung, sowie wesentliche Veränderungen bei Wiederholung der Bestimmung nach einiger Zeit durch den veränderlichen Feuchtigkeitsgehalt ihre Erklärung finden. Es wurden über diesen Gegenstand zahlreiche weitere Beobachtungen angestellt.

Um in einfachster Weise den Feuchtigkeitsgehalt vermehren zu können, wurde eine Vorrichtung benutzt, mit deren Hülfe ein Strom von Luft, welche bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserdampf beladen war, gegen das Blättchen gerichtet wurde. Dieselbe bestand aus einer Kochflasche, die mit einem Kork verschlossen war. Zwei Durchbohrungen desselben enthielten eine lange und eine kurze, oben umgebogene Glasröhre, von denen erstere in die Flüssigkeit eintauchte. Der durch diese eingeblasene Luftstrom nahm Wasserdampf in grösserer Menge auf und führte denselben durch die andere Röhre gegen das zu untersuchende Präparat. Je nach der Temperatur des Wassers enthielt er kleinere oder grössere Mengen Feuchtigkeit.

Ich gebe zunächst ein ausführliches Beispiel eines mit dieser Vorrichtung angestellten Versuches. Die beistehenden Zahlen bedeuten, wie gewöhnlich, die Widerstände in Ohm.

Untersucht wurde ein Silberstreifen (hellgrün) II, 1, von 14 cm Länge und 1 cm Breite. Der Streifen war zwischen Klemmschrauben ausgespannt und blieb während der ganzen Versuchsreihe unberührt.

Digitized by Google

Den 16. Juni 1892, Anfangswiderstand	14 800.
Luftstrom durch kaltes Wasser	20 000.
Schneller Rückgang bis	17 000.
Luftstrom durch Wasser von 55°	50 000.
Schneller Rückgang, nach 40 Minuten	19 600.
Luftstrom durch Wasser von 30°	34 000.
Nach längerer Zeit u. mehrfacher Wirkung eines Trockenstromes	19 800.
Den 18. Juni 1892	16 300.
Luftstrom durch Wasser von 90°	60 000.
Nach längerem Trockenstrom	17 900.
Den 21. Juni 1892	11 000.
Luftstrom durch kaltes Wasser	16 000.
Nach vier Stunden	11 800.

Nach diesen und vielen ähnlich verlaufenden Versuchen kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Wirkung feuchter Luft eine bedeutende Steigerung des Widerstandes bewirkt und dass nach Entziehung der Feuchtigkeit, sei es durch freiwillige Verdunstung, sei es bei Beschleunigung derselben durch einen Strom trockener Luft der Widerstand wieder seinem früheren Werthe sich nähert.

Präparate der Gattung I, die meist einen viel kleineren Widerstand besassen, zeigten die Erscheinung in etwas geringerem Grade. Auch war bei denselben der Rückgang unmittelbar nach Beendigung des feuchten Stromes sehr schnell.

Bei der Gattung II war die Wirkung stets sehr bedeutend, die Rückkehr zum Anfangszustand ziemlich langsam.

Es entsteht nun die Frage, wie diese Erscheinung zu erklären ist. Am nächsten liegt der Gedanke, dass es sich dabei nur um eine *scheinbare* Vergrösserung des Widerstandes handelt, dass durch die niedergeschlagene Feuchtigkeit eine Nebenleitung gebildet wird, in welcher Polarisation entsteht. Allerdings würde durch die Nebenleitung *ohne* Polarisation der in der Brücke gemessene Widerstand kleiner. Durch Hinzutreten der Polarisation kann derselbe dann — je nach den Umständen — grösser oder kleiner erscheinen. Vorgänge, welche hiermit zu vergleichen sind, hat Poggendorf[1]) zuerst beobachtet und dann Quincke[2]) genauer untersucht. Ist ein dünner Draht in einem Behälter ausgespannt, welcher mit leitender Flüssigkeit gefüllt werden kann, so fand Quincke den Widerstand eines Platindrahtes unverändert, mochte der-

1) Poggendorf, Pogg. Ann. **64.** p. 54. 1845.
2) Quincke, Pogg. Ann. **144.** p. 16. 1872.

Digitized by Google

selbe von Luft oder von verdünnter Schwefelsäure umgeben sein. Dagegen war der Widerstand eines Kupferdrahtes kleiner, wenn derselbe in eine Kupfervitriollösung tauchte. Im ersten Falle verhinderte die starke Polarisation des Platins vollständig die Bildung eines Zweigstromes. Im zweiten Falle konnte ein solcher zu Stande kommen. Unter geeigneten Umständen kann dann die im Nebenzweige auftretende Polarisation eine scheinbare Vergrösserung des Widerstandes hervorbringen. Allerdings sollte man in diesem Falle die folgenden Anzeichen derselben erwarten:

1. Nach Einstellung der Nadel auf den Nullpunkt durch entsprechende Widerstandsänderung in dem anderen Leiterzweig müsste bei Oeffnung des Hauptstromes ein Ausschlag erfolgen, welcher von der electromotorischen Kraft der vorhandenen, wenn auch vielleicht schnell verschwindenden Polarisation herrührt.

Ebenso sollte, wenn nach einiger Zeit der Strom wieder geschlossen wird, ein Ausschlag im entgegengesetzten Sinne stattfinden.

2. Bei Aenderung der electromotorischen Kraft der Kette sollte man andere scheinbare Widerstände finden, da ja gewöhnlich die Polarisation nicht dem polarisirenden Strome proportional ist.

Einfache Versuche bestätigen dies. Als zu einem Silberblatt ein Nebenzweig, bestehend aus einer U-förmigen Röhre mit verdünnter Schwefelsäure und eintauchenden Kupferdrähten, hergestellt wurde, traten die beschriebenen Erscheinungen deutlich hervor.

Bei den Widerstandsbestimmungen mehr oder weniger feuchter Silberblätter waren dieselben nicht wahrzunehmen. Es erfolgten nach richtiger Abgleichung keine Ausschläge beim Oeffnen und Schliessen. Ebenso war es gleichgültig, ob die Kette aus zwei, drei oder sechs Elementen bestand. Wenn daher an der oben gegebenen Erklärung festgehalten werden soll, so dürfen wir den Sitz der Polarisation, die jedenfalls eine bedeutende sein müsste, nicht an den beiden Electroden suchen. Man wird annehmen müssen, dass die Silberschicht aus einem Netzwerke leitender Molecülgruppen besteht, zwischen welche sich die condensirte Feuchtigkeit als Nebenschluss ein-

Digitized by Google

schiebt, sodass es sich um die Wirkung vieler, schwacher, aber gleichgerichteter Kräfte handeln würde. Dementsprechend erhält man auch dann schon eine Vermehrung des Widerstandes, wenn man nur den mittleren Theil eines langen Blattes mit dem feuchten Luftstrom behandelt, während die Electroden vollständig gegen denselben geschützt sind.

Eine analoge Erscheinung hat vor kurzem Milthaler[1]) beschrieben, welcher bei einer grösseren Anzahl nicht paraffinirter Drahtrollen eine Vergrösserung des Widerstandes durch Feuchtigkeit beobachtete.

Eine zweite Ursache der Widerstandsveränderung durch Feuchtigkeit könnte in einer Deformation der leitenden Schicht liegen. Eine Biegung des leitenden Blattes bringt nicht unbedeutende Aenderungen des Widerstandes hervor, über welche im nächsten Abschnitte berichtet werden wird. Dass in diesen aber nicht die Hauptursache der Widerstandsänderung durch Feuchtigkeit liegt, geht wohl daraus hervor, dass diese Veränderungen ebenso gut bei gebogenen, als auch bei geraden Blättern eintreten und dass auch umgekehrt die Einwirkungen der Deformation bei mehr oder weniger feuchten Blättern beobachtet werden konnten.

Dass endlich durch die Feuchtigkeit keine tiefergehende Aenderung der molecularen Verhältnisse der Silberschicht eintreten, wie z. B. bei der Wirkung von Salzlösungen, kann man wohl daraus schliessen, dass jene Veränderungen mit der Feuchtigkeit wieder verschwinden. Bemerkenswerth ist noch, dass, soweit meine Untersuchungen reichen, die Feuchtigkeit auf Silberschichten, welche auf Glas aufgetragen sind, die besprochene Erscheinung nicht zeigen.

13.

Dass durch *elastische Deformationen* von Metallen ihr Widerstand verändert wird, ist mehrfach beobachtet worden.[2]) Jedoch sind diese Aenderungen bei Drähten meist nur sehr

1) Milthaler, Wied. Ann. **46.** p. 299. 1892.

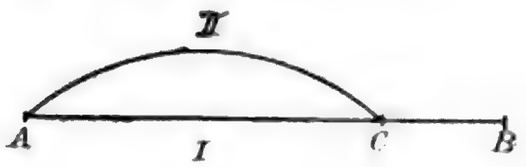
2) Vgl. die Literatur bei G. Wiedeman, Lehre von der Electr. **1.** p. 519. 1882.

Digitized by Google

gering. Im Gegensatz dazu wird der Widerstand von Metallpulvern durch Vermehrung des auf sie ausgeübten Druckes stark beeinflusst.[1])

Es lag nahe, auch bei den Silberblättchen nach dem Einfluss von Formänderungen auf den Widerstand zu fragen. Zu dem Zwecke wurden die sonst stets geradlinig ausgespannten Blätter gebogen. Dabei zeigte sich sofort, dass die Wirkung verschieden war, je nachdem die leitende Silberschicht sich auf der äusseren (convexen) oder der inneren (concaven) Seite des Papierstreifens befand. Bekanntlich werden bei der Biegung einer Platte die an der convexen Seite liegenden Schichten gedehnt, diejenigen an der concaven Seite comprimirt. Da die dünne Silberschicht jedenfalls an der Deformation der anliegenden Papierschicht theilnimmt, so wurde dieselbe in dem einen Falle comprimirt, im anderen dilatirt. Dementsprechend fand stets bei der einen Wirkung Abnahme, bei der anderen Zunahme des Widerstandes statt.

Die Biegung wurde in der folgenden Weise ausgeführt. Der zu untersuchende Streifen war zwischen zwei Klemmschrauben ausgespannt, welche an zwei verticalen Kupferdrähten sassen, um welche sie sich bei Lösung der Schrauben drehen konnten. Von den Kupferdrähten war der eine fest; der andere konnte in horizontaler Richtung durch eine Mikrometerschraube verschoben werden. Es wurde dazu ein Funkenmikrometer benutzt. Hiernach konnte das Blatt aus der Lage I (s. die beistehende Figur) in die Lage II gebracht werden. Meist wurde die Entfernung der Endpunkte (A und C) so regulirt, dass dieselbe $^3/_4$, resp. $^1/_2$ der ursprünglichen Länge AB betrug.



In der folgenden Tabelle, die eine Versuchsreihe als Beispiel wiedergibt, ist neben der Bezeichnung G (Gerade) der Widerstand bei dieser Form mitgetheilt, während durch die Zeichen A_1, A_2, J_1, J_2 angedeutet werden soll, dass die oben angegebenen Biegungen mit dem Silber *nach aussen* oder *nach innen* stattgefunden haben

1) F. Auerbach, Wied. Ann. 28. p. 604. 1886.

Digitized by Google

Tabelle 13.

Silberblatt (II, 1) goldgrün. Länge: 16 cm, Breite 3 cm.

	w		w
G	82 000	G	86 300
J_1	77 000	J_1	79 700
J_2	75 000	J_2	77 000
J_1	77 000	J_1	79 400
G	82 600	G	85 200
A_1	87 000	A_1	88 300
A_2	89 000	A_2	90 000
A_1	87 600	A_1	89 200
G	83 800	G	85 800
Hierauf mehrere Biegungen im einen und anderen Sinne, dann:		J_1	79 600
		G	85 700
		A_1	88 800
		G	86 600

Hiernach erfolgen die Wirkungen zwar ziemlich regelmässig. Doch ist bei der Rückkehr zum geraden Zustande meist eine geringe Veränderung des Widerstandes im Sinne der durchlaufenen Werthe erfolgt. Schnell aufeinanderfolgende Deformationen bewirken eine Vergrösserung des Widerstandes. Aehnlich verlaufende Reihen wurden auch bei anderen Präparaten erhalten. Dieselben waren ebenso bei Blättern von noch grösserem Widerstande, als auch bei solchen von geringem Widerstande zu erkennen. Letztere hatte ich durch vorangehende Behandlung mit Kochsalzlösung hergestellt. Bei einem derartigen Blatte durchlief der Widerstand die Werthe von 5,70 (Gerade) auf 5,45 (Biegung nach innen), stieg auf 5,88 (Gerade), dann weiter auf 6,24 (Biegung nach aussen), und sank wieder auf 5,98, als das Blatt gerade geworden war.

Bei den immerhin bedeutenden Deformationen ist die Widerstandsänderung im ganzen nicht allzu gross, sodass das Verhalten der Silberschichten jedenfalls demjenigen der cohärenten Metalle sich viel mehr anschliesst, als demjenigen incohärenter Pulver.

14.

In der Einleitung zu seinen Untersuchungen über allotropes Silber führt Carey Lea einige ältere Arbeiten über diesen Gegenstand an. Dieselben behandeln indess hauptsächlich die chemische Seite des Vorganges, insbesondere die

Digitized by Google

Zustände, welche das Silber bis zu seiner Ausscheidung durchläuft.

Dass Metalle, welche auf chemischem oder galvanischem Wege aus den Lösungen ihrer Salze reducirt werden, in ihrem Aussehen und in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden von dem gewöhnlichen Metallzustande sind, ist eine wohlbekannte Thatsache. Besonders ist dies der Fall, solange sie in geringer Menge oder in dünnen Schichten vorhanden sind. Nicht allzu zahlreich sind genauere Untersuchungen dieser Zustände.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit der Literatur zu machen, möchte ich folgende Arbeiten hier anführen. Die optischen Eigenschaften dünner, auf sehr verschiedene Art hergestellter Goldblätter hat Faraday[1]) untersucht. Derselbe hat gefunden, dass die Goldblätter weitgehende Veränderungen durch eine Reihe von Einwirkungen erfahren. Ferner hat H. Vogel[2]) „die Zustände, in denen das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege auftritt", untersucht. Derselbe unterscheidet drei Modificationen: *Spiegelsilber*, *regelmässig baumförmiges Silber*, *körnig pulveriges Silber*. Den beiden letzten Modificationen fehlt der Metallglanz, die zweite besteht aus einem grauen bis schwarzen, die dritte aus einem grauen Pulver. Ersteres ist wenig stabil und geht entweder von selbst mit der Zeit oder sofort bei Behandlung mit verdünnten Säuren in die letzte Modification über. Vielfach hat H. Vogel beobachtet, *dass die von ihm untersuchten Silberschichten durch Drücken mit einem Glasstab in glänzendweisses Silber sich verwandeln.*

Ich glaube annehmen zu dürfen, dass verschiedene der von mir hergestellten Silberschichten (von dunkelgrauer Farbe), besonders aber die Silberarten nach Behandlung mit Salzlösungen mit diesen Modificationen identisch sind.

In seinen optischen Untersuchungen (besonders in seiner Abhandlung „Ueber die optischen Eigenschaften der Metalle)[3]) behandelt G. Quincke die Verschiedenartigkeit dünner Silber-

1) Faraday, Philos. Transact. of the Roy. Soc. of London. **147**. p. 145. 1888.

2) H. Vogel, Pogg. Ann. **117**. p. 316. 1862.

3) G. Quincke, Monatsber. der Berl. Akad. f. 1863. p. 115.

Digitized by Google

und Goldschichten. Silber zeigt eine im durchgehenden Lichte graue oder gelbe und eine blaue Modification. Goldblätter haben entweder eine rothe oder eine blaugrüne Färbung.

Hierzu möchte ich bemerken, dass die hier besprochenen Silberschichten im durchscheinenden Lichte dunkelroth erscheinen, wenn sie sonst blau oder grün sind, dagegen graugrün, wenn sie im auffallenden Lichte gelb bis goldfarben erscheinen.

In neueren Untersuchungen[1]) über die nach Carey Lea's Vorschrift hergestellten Lösungen von metallischem Silber wird dasselbe als *colloidal* bezeichnet; hauptsächlich infolge seiner Unfähigkeit durch Membranen zu diffundiren.

Als weitere wesentliche Eigenschaften dieses Zustandes gibt Graham[2]) die folgenden an:

1. Colloidalsubstanzen, welche in gelöstem oder unlöslichem Zustande vorkommen, erfahren lang andauernde Veränderungen ohne äussere Einwirkung.

2. Dieselben können sich in grossen Mengen auflösen, werden aber nur mit geringer Kraft in der Lösung zurückgehalten.

3. Durch Berührung mit einer grossen Anzahl von Salzlösungen, Säuren und anderen Substanzen werden sie aus ihren Lösungen gefällt und häufig in einen wesentlich verschiedenen Zustand übergeführt.

Alle diese Eigenschaften kommen ebenfalls den Lösungen metallischen Silbers zu, sodass ich mit der Bezeichnung sowohl des gelösten, als auch des im festen Zustande ausgeschiedenen Silbers als colloidal einverstanden bin. Allerdings ist in der Liste der von Graham dargestellten Colloiden kein einziges Element. Es scheint mir indess kein Grund vorzuliegen, zu bezweifeln, dass auch Elemente in diesem Zustande vorkommen können. Vielleicht geschieht dies sogar häufiger, als bisher bekannt war.

Zur Erklärung des colloidalen Zustandes nimmt Graham an, dass sich Gruppen, welche aus einer grösseren Anzahl von Molecülen bestehen, gebildet haben, sodass den betreffenden

1) Prange, Beibl. **15.** p. 180. 1891; Barus u. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chem. **8.** p. 278. 1891.

2) Graham, Liebigs Ann. **121.** p. 1. 1862.

Digitized by Google

Substanzen bei Bildung von Verbindungen ein hohes Aequivalentgewicht zukommt.

Hiernach würde man, entsprechend der durchschnittlichen Molecülzahl in jeder Gruppe, *eine continuirliche Folge colloidaler Zustände* zu erwarten haben bis herab zu dem gewöhnlichen Zustande der Substanz, welche als untere Grenze in der Auflösung der Molecülgruppen anzusehen ist. Mit dieser Auffassung stimmt das Verhalten der Silberpräparate gegen den galvanischen Strom überein, wenn man die Annahme hinzufügt, dass die Leitungsfähigkeit mit dieser Gruppenbildung in Zusammenhang steht, dass dieselbe um so geringer ist, je grösser die Anzahl der Molecüle in den einzelnen Gruppen ist. Die Zunahme der Leitungsfähigkeit durch die Einwirkung der untersuchten Agentien würde dann dem fortschreitenden Zerfall der Molecülgruppen zuzuschreiben sein.

In einer Reihe von Fällen (Temperaturerhöhung, Lichtwirkung) vollzieht sich derselbe *continuirlich*, wenn das Agens längere Zeit wirkt oder wenn die Wirkung continuirlich gesteigert wird. Eine Rückkehr zu dem früheren Zustande findet nicht statt, auch wenn die Wirkung aufhört. Ausnahmen hiervon (z. B. die geringe Steigerung des Widerstandes erwärmter Präparate im Laufe der Zeit) lassen sich wohl auch durch secundäre Ursachen erklären. Auch die Verwandlungen, welche Salzlösungen und Säuren hervorbringen, könnte man sich continuirlich verlaufend vorstellen, wenn man zunächst ausserordentlich verdünnte Lösungen wirken liesse und dann die Concentration langsam steigerte. Andererseits scheint es für jedes Präparat eine obere Grenze der Leitungsfähigkeit zu geben, indem z. B. erneuerte Erwärmungen dieselbe nicht merklich steigern. Dies zeigte sich auch, als Präparate, deren Leitungsfähigkeit durch Behandlung mit Salzlösungen eine gute geworden war, erwärmt wurden. Auch in diesem Falle trat eine erhebliche Besserung derselben nicht ein.

Wenn nun auch nicht behauptet werden soll, dass dabei bereits der Molecularzustand des gewöhnlichen metallischen Silbers erreicht ist, so wird man doch annehmen dürfen, dass man demselben verhältnissmässig nahe gekommen ist.

Bei dieser Auffassung hat man die Verschiedenartigkeit der besprochenen Silbergattungen der verschiedenen Anzahl

Digitized by Google

der Molecüle in den einzelnen Gruppen zuzuschreiben, welche eine Folge der Vorgänge bei der Herstellung der Präparate, sowie geringer Beimengungen fremder Bestandtheile der trockenen Schichten ist.

Durch diese Ursachen wird auch die Widerstandsfähigkeit gegen Einwirkungen bedingt, welche bei Gattung IV so bedeutend ist, dass dieselbe nicht allein nach ihrer Herstellung isolirt, sondern auch trotz der Wirkung verschiedener Agentien isolirend bleibt.

Da uns der Mechanismus des Durchganges des electrischen Stromes durch Metalle noch gänzlich unbekannt ist, so sind wir bei der Beantwortung der Frage, warum eine *Ansammlung von Molecülen zu grösseren Gruppen eine Verschlechterung des Leitungsvermögens bewirkt*, auf Hypothesen angewiesen. Sehr beachtenswerth scheint mir in dieser Beziehung die Annahme von W. Giese[1]), nach welcher auch bei den Metallen wie bei den Electrolyten der Transport der Electricität nur durch freie Ionen, d. h. durch die Einzelatome dissociirter Molecüle bewirkt wird. Ein solcher, ich möchte sagen letzter Zerfall wird um so häufiger und um so leichter eintreten, je geringer die Anzahl der Molecüle in den einzelnen Gruppen ist. Am Schluss seiner Abhandlung hat W. Giese[1]) darauf hingewiesen, dass „*Complexmolecüle*“ das Leitungsvermögen beeinträchtigen und dass alle Ursachen, welche zur Bildung derselben führen können, z. B. metallische Verunreinigungen von geringer Menge in demselben Sinne wirken.

Infolge der Ausscheidung in colloidalem Zustande ist nun die Bildung von Complexmolecülen sehr wahrscheinlich. Daher die geringe Leitungsfähigkeit.

Hiernach dürfte das theoretisch nicht unwichtige Resultat aus dieser Untersuchung folgen, dass bei dem Silber infolge des Zerfalls von Molecülgruppen das Leitungsvermögen von sehr geringem Werthe (sogar von dem Werthe Null) bis zu einer beträchtlichen Höhe gesteigert werden kann.

Greifswald, 10. August 1892.

1) W. Giese, Wied. Ann. **37.** p. 576. 1889.
2) W. Giese, l. c. p. 608.

Digitized by Google

II. *Ueber die Brechungsexponenten verdünnter Lösungen; von Wilhelm Hallwachs.*

Vor länger als zwei Jahren stellte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stradling eine Voruntersuchung zur Auffindung einer Methode für die genaue Messung der Brechungsexponentdifferenzen von Wasser und verdünnten wässerigen Lösungen an. Bestimmungen dieser Differenzen für sehr verdünnte Lösungen lagen noch nicht vor. Wir nahmen den Interferentialrefractor als Messinstrument in Aussicht, und es gelang, denselben unserem Zwecke dienlich zu machen. Nachdem die Arbeit dann längere Zeit geruht hatte, wurde sie vor einem Jahre von mir wieder aufgenommen und ihre hauptsächlichsten Resultate vor einigen Monaten veröffentlicht.[1]) Das Hauptziel der Arbeit war zu untersuchen, ob die z. B. aus dem electrischen Leitungsvermögen folgenden Constitutionsänderungen, welche beim Verdünnen wässeriger Lösungen eintreten, auch auf die Lichtgeschwindigkeit in denselben einen Einfluss gewinnen. Zur Entscheidung dieser Frage ist ausser der Kenntniss der Brechungsexponentdifferenzen auch diejenige der Dichteunterschiede der verdünnten Lösungen gegen Wasser erforderlich, für welche genügend genaue Bestimmungen noch nicht ausgeführt worden sind. Die vorliegende Mittheilung enthält den optischen Theil der Untersuchung.

§ 1. Messmethode.

Schaltet man in die zwei monochromatischen Lichtbündel eines Interferentialrefractors zunächst zwei gleiche Körper ein und bringt dann eine Zustandsänderung des einen derselben hervor, so erfolgt eine Verschiebung des Streifensystems. Dieselbe lässt sich einfach durch Abzählen der am Fadenkreuz vorbeiwandernden Streifen ermitteln und daraus die Aenderung des Brechungsexponenten bestimmen, sobald die Zustandsänderung continuirlich und in allen Theilen des Körpers so

1) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1892. Nr. 9.

Digitized by Google

gleichmässig hervorgerufen werden kann, dass keine Verwirrung des Streifensystems eintritt.

Auf solche Art lassen sich die in unserem Falle erforderlichen Concentrationsänderungen einer Lösung ohne Ueberschreitung der zulässigen Versuchsdauer nicht vornehmen.

Wäre es jedoch möglich, den Streifen des monochromatischen Systems eine jederzeit, auch ohne Verfolgen der Verschiebung, wiedererkennbare Numerirung zu geben, so wäre die beabsichtigte Messung ausführbar. Nach Auswahl z. B. einer schwarzen Franse als Nullpunkt und Einstellung auf dieselbe hätte man das etwa bei Beginn in den Refractor eingeschaltete Wasser durch die Lösung zu ersetzen und dann z. B. durch Drehung der zweiten Refractorplatte das System langsam, unter Abzählung zu verschieben, bis der Nullpunkt wieder am Fadenkreuz erschiene. Aus der Verschiebung z in Streifenbreiten, der Dicke D der durchstrahlten Schicht und der Wellenlänge λ des angewendeten Lichtes (Na Licht), ergäbe sich die Aenderung des Brechungsexponenten nach der Formel

$$\Delta n = z \frac{\lambda}{D}.$$

Eine solche Numerirung lässt sich durch Zwischenbeobachtungen mit weissem Lichte erhalten. In dem dabei auftretenden Systeme farbiger, durch ihr Aussehen unterschiedener Streifen findet sich eine achromatische Stelle, die je nach den Umständen schwarz oder weiss oder von mittlerer Helligkeit ist. Eine schwarze Franse ihrer Nachbarschaft wird als Nullpunkt der Numerirung gewählt, die entsprechende im monochromatischen Lichte liefert dann, bis auf eine nach ganzen Streifen zählende einfache Correction den Nullpunkt für die mit diesem Lichte auszuführenden Hauptbeobachtungen; ihre Ermittelung ist an den erforderlichen Stellen einzufügen.

Die erwähnte Correction verdankt ihren Ursprung der Dispersion: die zur Beobachtung gelangende Phasendifferenz entsteht ja aus dem Gegeneinanderwirken des durch die Lösungsänderung und des zu deren Compensation durch Drehen der zweiten Refractorplatte eingeführten Gangunterschiedes. Achromasie findet statt, sobald für alle Farben eine resultirende

Digitized by Google

Phasendifferenz von gleicher Grösse eintritt. Der Werth derselben ist abhängig von dem Verhältniss, in welchem die beiden entgegenwirkenden „Apparate“ die Gangunterschiede für verschiedene Farben einführen.

Führt z. B. der Refractor die Gangunterschiede für die Linien F und C im Verhältniss 7,5 : 5,5 ein, die Lösung im Verhältniss 7,0 : 5,0, wie es etwa für $ZnSO^4$-Lösung der Fall ist, so wird beim Gegeneinanderwirken von 7,5 gegen 7,0 Wellenlängen für F sowohl für F als auch für C die gleiche Phasendifferenz von 0,5 Wellenlängen resultiren. Für die anderen Farben der Lichtquelle resultirt dann im allgemeinen ein sehr nahe gleicher Gangunterschied, sodass man einen achromatischen und zwar schwarzen Streifen bekommt. Würden überall die doppelten Differenzen in der Phase hervorgebracht, so wäre die Achromasie weiss, entsprechend einer ganzen Wellenlänge Phasendifferenz für alle Farben.

Es ändert sich also mit dem Wachsen der gegeneinander wirkenden Gangunterschiede auch die zur Achromasie gehörige resultirende Phasendifferenz, d. h. die Achromasie wandert auf dem mit Natriumlicht erhaltenen compensirten Streifensystem unter Anpassung ihrer Helligkeit an diejenige der darin entsprechenden Stellen langsam fort.

Bei verdünnten Lösungen hat sich die Wanderung als einfach proportional der gesammten Streifenverschiebung ergeben; z. B. wandert bei $ZnSO^4$ die Achromasie immer für 12,5 Streifenbreiten Verschiebung im Natriumlicht um einen Streifen weiter und zwar für grosse und kleine Anfangsconcentrationen um denselben Betrag. Die Grösse dieser Wanderung lässt sich daher verhältnissmässig einfach durch einen Hülfsversuch bestimmen. Aus diesem ergibt sich dann jedesmal wann der zur optischen Compensation einer Lösungsänderung nöthige Gangunterschied des Refractors ermittelt ist, welche Nummern die dunkeln Nachbarstreifen der Achromasie ursprünglich hatten, d. h. wie weit sie vom einmal gewählten Nullpunkt abstehen.

Dieser nach ganzen Streifenbreiten zählende Abstand liefert die oben erwähnte Correction und ist, je nachdem die Wanderung im Sinne der Verschiebung des Streifensystems bei der Lösungsänderung erfolgt oder im entgegengesetzten, von der

Digitized by Google

gesammten Streifenverschiebung abzuziehen oder zu ihr zu addiren. Bei den von mir untersuchten Lösungen fand immer das erstere statt.[1])

Die Beobachtung des Wanderns der Achromasie liefert auch die Dispersionsänderung, welche der betreffenden Variation der Lösungsconcentration entspricht (vgl. § 7).

§ 2. Versuchsanordnung.

Auf einer schweren, $145 \times 64 \times 10$ cm^3 Sandsteinplatte, welche im Souterrain eingemauert und durch eingemauerte Sandsteinträger gestützt war, ruhte die Versuchsanordnung. Die beiden, auf der Rückseite versilberten Refractorplatten derselben standen, mit den spiegelnden Flächen vertical, auf getrennten Stativen: die zur Compensation der Gangunterschiede benutzte auf einem Spectrometer, dessen Mikrometerschraube die zu dieser Compensation erforderlichen Drehungen genügend langsam und ruhig auszuführen gestattete. Getragen wurden diese Stative von schweren Sandsteinblöcken, auf welche Unterlegplatten aufgekittet waren. Die Beleuchtung lieferte ein Bunsen-Brenner, dessen Luftschieber zum Wechsel der Lichtsorten vom Beobachter aus mittels eines Drahtzuges gedreht werden konnte. Zur Einführung des Natriums wurde ein in Na Br-Lösung getauchter Asbeststreifen verwendet.

Die Lichtstrahlen durchliefen zunächst einen Trog mit Alaunlösung, zertheilten sich bei der Reflexion an der ersten Platte in zwei Bündel, deren jedes dann durch eine der Abtheilungen eines zweizelligen Flüssigkeitstroges ging, und trafen schliesslich, nach Reflexion an der zweiten Platte, auf das bis auf einen verticalen Spalt abgeblendete Objectiv des mit Schraubenocularmikrometer versehenen Beobachtungsfernrohres.

---

1) In einer im Verlauf dieser Arbeit erschienenen Abhandlung „De Jamin'sche Interferentiaalrefrectator en hiermede verrichte Brekingsindicesbepalingen door L. H. Siertsema" (Proefschrift, Groningen 1890) ist eine Methode veröffentlicht, welche der im Folgenden auseinandergesetzten sehr ähnlich ist. Auch sind die Brechungsexponentdifferenzen gegen Wasser für Na Cl, $Na^2 CO^3$ und $Na NO^3$-Lösungen, allerdings nur unter geringer Variation der Verdünnung und nur bis zu Werthen der letzteren von 20—40 Litern auf das Grammäquivalent bei den verschiedenen Substanzen bestimmt.

Digitized by Google

Durch dieses gesehen hatten die horizontalen Interferenzstreifen meist einen scheinbaren Abstand von etwa 1 cm.

Um mit der Verdünnung möglichst weit kommen zu können, war ein Flüssigkeitstrog von möglichst grosser Länge wünschenswerth. Mit wachsender Länge steigen sowohl die Anforderungen an Gleichheit der Temperatur in beiden Zellen und die Schwierigkeit diese zu erzielen, als auch die Anforderungen an die Grösse der festen Unterlage für die Apparate. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wurde ein 21 cm langer zweizelliger Trog mit umgebendem Wasserbad construirt (vgl. Fig. 1 und 2).

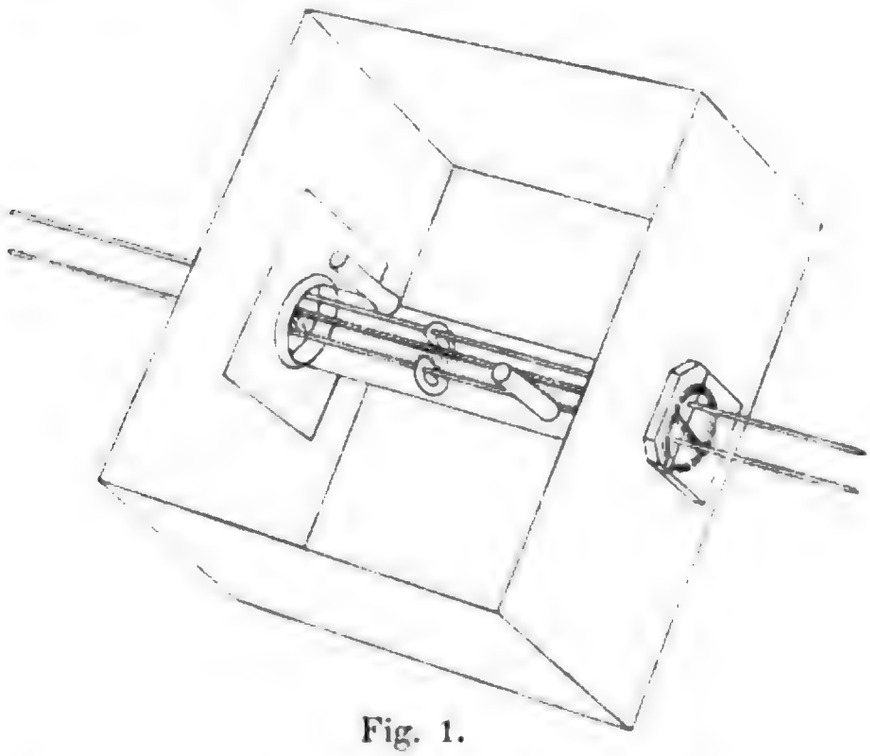


Fig. 1.

Das Innere eines Glasrohres von 4 cm Durchmesser und 21 cm Länge theilte ein in einer Durchmesserebene mit Wachs und Kolophonium eingekitteter Platinstreifen in zwei Längshälften, welche durch seitlich angeschmolzene Röhrchen ihren Zugang, und ihren Abschluss an den Enden durch aufgekittete Glasplatten erhielten. Zur Sicherung des Abschlusses (Fig. 2) steckten die Rohrenden r in Messingfassungen mit eben abgeschliffener Endfläche m für die Kittung, und der Rand p der Platinscheidewand war rechtwinkelig in die Schliffebene eingebogen.

Um zum Ausgleich von Temperatur und Concentration Rührer zu haben, gingen durch gegenüberliegende, auspolirte Löcher l in den Verschlussplatten vor dem obersten Theile

Digitized by Google

der Kammern Glasstäbchen leicht gleitend hindurch und bewegten im Innern senkrecht auf sie aufgesetzte Kreissegmente *s* aus Platinblech, welche geeignete Ausschnitte *a* für den Lichtdurchgang besassen.

Die Verschlussplatten bestanden aus zwei Theilen: einem oberen *o o* aus Spiegelglas, in welchen die erwähnten Löcher eingebohrt waren und einem dreiviertel des Rohres bedeckenden unteren *P P* aus Planparallelglas.

Diese ganze Vorrichtung liess sich mitten in einen als Bad dienenden Zinkkasten einkitten und zwar vermittels viereckiger auf den Umfang der Messingfassungen am Rohrende aufgelöther Zinkblechstücke *z z*, welchen geeignete Ausschnitte in zwei gegenüberliegenden Wänden des Kastens entsprachen. Fig. 1 gibt eine Gesammtansicht des Troges.

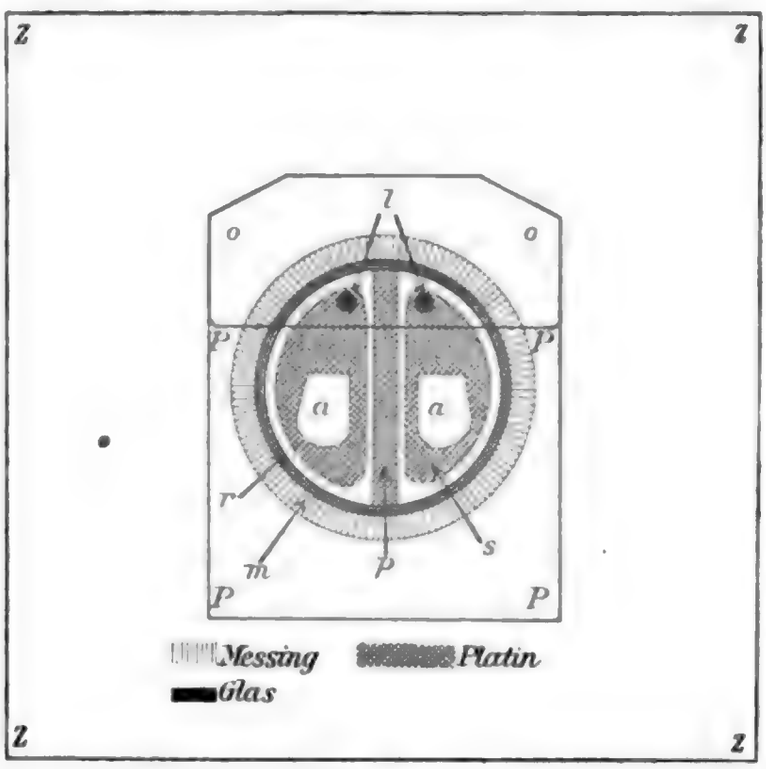


Fig. 2.

Um die Verdünnung der untersuchten Lösungen genügend variiren zu können und doch die Streifenverschiebung nicht zu gross werden zu lassen, gelangte noch ein zweiter, viel kürzerer Trog zur Anwendung. Zu seiner Herstellung dienten Streifen und Platten aus sehr gutem Spiegelglas, die mit dem zu allen Kittungen verwendeten Gemisch von Wachs und Kolophonium zusammengefügt waren. Eine Platinwand theilte den Trog in zwei Zellen.

Seine von den Lichtstrahlen zu durchlaufende Dicke bestimmte man zunächst direct mit Hülfe eines Fühlhebelsphärometers. Nach Abnahme des Axenlagers der Libelle und Befestigung desselben auf dem unteren Contacttischchen konnte dasselbe mit Hülfe der Sphärometerschraube messbar gehoben

Digitized by Google

und gesenkt werden. Die in ihm ruhende Libelle erhielt senkrecht einen seitlichen, horizontalen Ansatz in Gestalt eines Eisenstäbchens, welches an seinem äusseren Ende ein kurzes, verticales Stahlstäbchen mit zwei guten Spitzen trug. Letzteres war etwas kürzer wie die Trogweite. Nach geeigneter, fester Aufstellung des Troges mit den Endplatten in der Horizontalen stand das Stahlstäbchen im Inneren des Troges so ein, dass es die Endplatten fast berührte. Nach Auflage eines kleinen Uebergewichtes zuerst auf die eine, dann auf die andere Seite der sonst äquilibrirten Libelle kamen die Spitzen des Stäbchens mit den Endplatten in Berührung. Durch Handhabung der Schraube stellte man beidemal bei der Berührung die Libelle ein. Der Unterschied der Einstellungen lieferte dann den Ueberschuss der Trogdicke über die Länge des mit dem Comparator gemessenen Stahlstäbchens. Für die Trogdicke an der in den Versuchen benutzten Stelle ergab sich 8,81 mm.

Die Dickenmessung geschah sodann auf eine zweite, wohl überlegene Methode. In jede Trogzelle wurde eine dieselbe fast ganz ausfüllende, gute Spiegelglasplatte eingeschoben und der frei bleibende Raum mit Wasser gefüllt. Nach Einschaltung in den Interferenzrefactor gelangte die Streifenverschiebung, welche beim Ersetzen des Wassers in der einen Troghälfte durch concentrirte Na Cl-Lösung eintrat, zur Messung. Die Verschiebung lieferte mit Hülfe der bekannten Brechungsexponenten der Lösung und des Wassers den Dickenunterschied zwischen Trog und Glasplatte. Nach Ermittelung der Dicke der letzteren ergab sich die Trogdicke gleich 8,825 mm. Die beiden Werthe stimmen bis auf 1,7 Promille überein.

Die Länge des grossen Troges ergab sich aus Messungen mit dem Kathetometer zu 211,6 mm. Das Verhältniss der Troglängen betrug also 23,98.

§ 3. Lösungen.

Die verschiedenen benutzten Lösungen nahmen bei jeder Substanz ihren Ausgang von einer solchen von grösserer Concentration, z. B. einer Normallösung, deren Gehalt meist durch Dichtebestimmung ermittelt wurde. Aus ihr ging zunächst durch Verdünnen mit Pipette und Messkolben die stärkste Lösung, welche im kleinen Trog bestimmt werden sollte, hervor. Alle übrigen entstanden aus der letzteren unmittelbar vor dem

Digitized by Google

Versuch durch einmaliges Verdünnen mit Wasser, welches zum Entfernen der Kohlensäure mit einem Luftstrom behandelt [1]) ein Leitungsvermögen von höchstens 3×10^{-10} besass.

Die optische Untersuchung erforderte einen möglichst vollständigen Temperaturausgleich zwischen den beiden Trogzellen. Beim grossen Trog würde $^1/_{25} - ^1/_{30}$ Streifenbreite Verschiebung etwa durch 0,001° Temperaturdifferenz veranlasst worden sein, beim kleinen durch $^1/_{40}°$. Um die Temperatur sich bis zu diesen Beträgen ausgleichen zu lassen, bedurfte es längerer Zwischenpausen bei den Messungen, was die Untersuchung ziemlich zeitraubend machte.

Ich habe mich deshalb zunächst auf eine kleine Zahl von geeignet ausgewählten Substanzen beschränkt, um zu sehen, ob überhaupt ein Einfluss der Constitutionsänderung in Aussicht zu nehmen sei.

Herr stud. K. Forch hat dann im letzten Semester mit meiner Versuchsanordnung noch weitere Substanzen untersucht.

Die benutzten Ausgangslösungen sind sammt ihren Dichten Δ, Molecülzahlen m und angewendeten Verdünnungen v (reciproker Werth der Molecülzahl) in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Substanz	$\Delta^{4°}_{18°}$	$m_{18°}$	v	Beobachter
Na Cl	1,03920	1,000	4—200	Hallwachs
$\frac{1}{2}$ Mg SO^4	1,02855	0,498	4—200	
$\frac{1}{2}$ H^2SO^4	1,0300	0,993	2—100	
H Cl	1,01628	1,005	3—150	
$\frac{1}{2}$ Zn SO^4	1,01476	0,187	5—250	
Zucker	Gehalt durch Abwägung von Substanz und Lösungsmittel	0,1249	16—770	
$\frac{1}{2}$ Na^2CO^3	1,02205	0,432	2—200	Forch
$\frac{1}{2}$ Cu SO^4	1,01818	0,245	4—400	
$\frac{1}{2}$ $C^4H^6O^6$	Gehalt durch Titriren	0,235	2—200	
$C^2H^4O^2$		0,920	1—100	

Diese Lösungen weisen erhebliche Verschiedenheiten hinsichtlich der Constitutionsänderung innerhalb der angewendeten Verdünnungen auf. [2])

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **44.** p. 583. 1891.

2) Siehe die Curven über das Leitungsvermögen bei F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 161. 1885; sowie Beobachtungen von Ostwald,

Digitized

§ 4. Ausführung der Messungen.[1])

a) Hülfsversuche.

Zur Ermittelung des nach § 1 erforderlichen Ganges der Achromasie gelangte bei den meisten Substanzen eine besondere Versuchsreihe zur Ausführung. Variationen der zur Achromasie gehörigen Phasendifferenz waren am schärfsten erkennbar, wenn diese Differenz eine ungerade Anzahl von halben Wellenlängen betrug, d. h. die Achromasie auf einen schwarzen Streifen fiel. Man liess daher diejenige beim Verstärken der Lösung eintretende Streifenschiebung im Natriumlicht, welche einer Wanderung der Achromasie von einem schwarzen auf den nächsten schwarzen Streifen entsprach, den Gang der Achromasie liefern.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst dem Wasser in der einen Troghälfte so lange langsam von einer concentrirteren Lösung zugefügt, bis die Achromasie auf einen schwarzen Streifen fiel. Drehungen der zweiten Refractorplatte erhielten dabei die Achromasie im Gesichtsfeld und brachten schliesslich den schwarzen Streifen an die Spitze der Ocularschraube. Nach Ersetzung der Lösung durch Wasser gelangte, unter Benutzung von Na-Licht, die der optischen Differenz von Wasser und Lösung entsprechende Streifenverschiebung zur Ermittelung. Dieselbe entsprach nicht der Wanderung der Achromasie um eine volle Streifenbreite, da die, auch zu Anfang des Versuches, wenn in beiden Zellen Wasser war, der unvermeidlichen Ungleichheiten beider Lichtwege halber vorhandene Phasendifferenz nicht gerade eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen betrug.

Nachdem darauf die erste Lösung wieder an Stelle des Wassers der einen Troghälfte getreten war, verstärkte man dieselbe weiter bis zur Verschiebung der Achromasie um eine volle Streifenbreite und ermittelte auf analoge Weise wie oben die entsprechende Streifenverschiebung.

Abhdlgn. d. sächs. Akad. math.-phys. Classe, **15**. Nr. 2 p. 95. 1889. (Weinsäure und Essigsäure.)

1) Bei den ersten Versuchsreihen und verschiedenen Hülfsmessungen hat mich Hr. Dr. Zahn unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Digitized by Google

Auf gleiche Art verfolgte man die weitere Wanderung der Achromasie, bis die entsprechende Streifenverschiebung im Natriumlicht den grössten in den Hauptversuchen benutzten Werth erreicht hatte.

Da, wie schon erwähnt, die Wanderung der Achromasie der entsprechenden Streifenverschiebung ohne merkbare Abhängigkeit von der Anfangsconcentration proportional war, sodass sich z. B. für die 24 mal verdünnteren Lösungen im grossen Trog fast ganz dieselben Werthe ergaben, wie für diejenigen im kleinen Trog, so beanspruchte der Hülfsversuch nicht viel Zeit. Zuweilen wurde der letztere mit den Hauptmessungen vereinigt.

b) Hauptmessungen.

Zur Ausführung der Hauptmessungen füllte man zunächst beide Troghälften mit Wasser und stellte den als Anfangspunkt gewählten Streifen im weissen Licht auf die Spitze der Ocularschraube ein. Nach Leerung der einen Troghälfte, Vorspülung mit der zu untersuchenden Lösung und Einfüllung der letzteren, wurde 10—15 Minuten zum Temperaturausgleich gelassen. Zur Beförderung desselben dienten beim grossen Trog die Rührer im Trog und im Wasserbad; ein solches besass der kleine Trog nicht, indessen gestattete dabei ein Thermoelement dem Temperaturausgleich zu folgen. Alle Flüssigkeiten waren übrigens vor dem Einfüllen möglichst genau auf die Temperatur der Tröge gebracht; beim grossen durch Einsetzen in dessen Bad.

Nach dem erfolgten Temperaturausgleich verschob man das im Natriumlicht zu beobachtende Streifensystem, bis wiederum nach Einführung von weissem Licht der Nullpunktstreifen oder einer seiner Nachbarn einstand. Die ganzen Streifenbreiten der Verschiebung ergaben sich durch Abzählen, die Bruchtheile mittels der Ocularschraube.

Nach Ersetzung der Lösung durch Wasser gelangte die, jetzt nach der anderen Seite eingetretene, Streifenverschiebung zum zweiten mal zur Abzählung. Für jede Concentration fanden mehrere Messungen statt, für $NaCl$ und $MgSO^4$ unabhängige Controllmessungen, um ein Urtheil über die Genauigkeit zu gewinnen.

Digitized by Google

Um etwaige kleine Nachwirkungen, die sich mit der zuerst angewendeten, später in ihrer Construction mit Erfolg verbesserten Mikrometerschraube zur Drehung der zweiten Refractorplatte hätten ergeben können, zu eliminiren, wurden für die Ermittelung der Bruchtheile der Streifenverschiebung besondere Versuchsreihen ausgeführt, bei welchen die genannte Platte ihre Lage behielt.

§ 5. Resultate.

a) Genauigkeit.

Die sehr schönen Interferenzstreifen von etwas mehr als 1 cm scheinbarem Abstand standen, rasche Temperaturänderungen des Zimmers ausgenommen, sehr ruhig, verschoben sich z. B. in einer Woche nicht mehr als um 0,1 Streifenbreite, sodass die für den Temperaturausgleich nothwendigen Pausen keine merkbaren Fehler wegen Aenderung der Nullage veranlassten. Ausnahmsweise traten vorübergehende ziemlich rasche Schwankungen hin und her bis zu 0,1 Streifenbreiten ein, wohl durch Luftströmungen veranlasst.

Die ermittelten Streifenverschiebungen sind nach meiner Schätzung im allgemeinen etwa auf 0,1 Streifenbreiten genau. Bei der verdünntesten Lösung der einzelnen Substanzen habe ich die Genauigkeit nicht ganz soweit treiben können. Vielleicht hat dabei die nicht ganz einfache Manipulation des Entleerens und Wiederfüllens des Troges einen Einfluss ausgeübt.

Die Versuche mit Zucker, $NaCl$ und $MgSO^4$ gelangten zuerst zur Ausführung, die mit den anderen Substanzen später nach kleinen Abänderungen in der Ausführungsweise der Versuche. Deshalb sind die letzteren den ersteren an Genauigkeit wohl etwas überlegen.

b) Temperatur.

Um der Bestimmung des Temperaturcoefficienten, welche wegen der für die Ruhe der Streifen geforderten allseitig gleichen Temperatur sehr umständlich ist, überhoben zu sein, habe ich letztere bei den Versuchen constant gehalten; der Beobachtungsraum gestattete dies vollkommen genügend. Einige Bestimmungen von jenen Coefficienten lieferten den Nachweis, dass die noch übrig bleibenden kleinen Temperaturschwankungen ohne schädlichen Einfluss sind.

Digitized by Google

Bei den im Sommer ausgeführten Versuchen des Hrn. Forch sind die Temperaturänderungen etwas grösser. Jedoch würden deshalb die Werthe von $v\,\Delta n$ (s. § 5 c) für die grösseren Verdünnungen nur im Maximum um 0,5 bis 0,6 Proc. zu verkleinern sein.

c) Zusammenstellung der Bestimmungen. [1])

In der folgenden Uebersicht der Bestimmungen bedeutet:

v die Verdünnung; Volumen der Lösung, welches ein Grammäquivalent enthält, in Litern;

Δn die Differenz der Brechungsexponenten von Wasser und Lösung für Natriumlicht;

z die zur vorigen gehörige Streifenverschiebung;

$v\,\Delta n$ die moleculare Brechungsänderung;

t die Temperatur;

λ das specifische moleculare Leitungsvermögen [2]);

$\alpha = \lambda / \lambda_\infty$; λ_∞ ist das λ für $v = \infty$. [2])

$\frac{1}{2}\,H^2SO^4$.

v	z	t	$10^4\,\Delta n$	$100\,v\,\Delta n$	$\lambda\,10^7$	α
2,01	45,47	13,2	30,36	0,610	189	0,50
2,68	34,66	13,2	23,15	0,620	191	0,50
4,02	23,55	13,2	15,73	0,632	196	0,52
(8,04)	(12,65)	(13,1)	(8,45)	(0,679)	206	0,54
64,4	45,83	13,0	1,276	0,822	274	0,72
96,6	31,41	13,0	0,875	0,844	285	0,75
(193,2)	(15,98)	(13,1)	(0,445)	(0,859)	302	0,80
∞					380	

H Cl.

v	z	t	$10^4\,\Delta n$	$100\,v\,\Delta n$	$\lambda\,10^7$	α
2,99	41,67	13,3	27,83	0,838	307	0,86
5,98	20,98	13,2	14,01	0,844	319	0,90
71,8	42,51	13,1	1,184	0,856	341	0,96
143,6	21,33	13,1	0,594	0,859	342	0,96
∞					355	

1) Einige früher, Gött. Nachr. 1892 Nr. 9, vernachlässigte, kleine Correctionen sind jetzt angebracht. Die Verdünnungen der $ZnSO^4$-Lösungen waren früher 6,5 Proc. zu klein angenommen.

2) Nach F. Kohlrausch und für Essigsäure und Weinsäure nach W. Ostwald, l. p. 388 cit.

Digitized by Google

$\frac{1}{2}$ Mg SO^4.

v	$\varkappa$	t	$10^4 \Delta n$	$100\, v\, \Delta n$	$\lambda\, 10^7$	a
4,02	46,10	13,9	30,78	1,237	39,2	0,37
8,04	23,46	13,8	15,67	1,259	45,2	0,44
96,6	49,10	14,5	1,366	1,320	70,5	0,66
193,2	24,81	14,1	0,690	1,334	78,5	0,74
(386)	(12,63)	(14,2)	(0,352)	(1,36)	86,0	0,81
∞					106,5	

$\frac{1}{2}$ Zn SO^4.

v	$\varkappa$	t	$10^4 \Delta n$	$100\, v\, \Delta n$	$\lambda\, 10^7$	a
5,32	42,02	13,5	28,06	1,495	37,5	0,35
10,65	21,29	13,5	14,22	1,515	43,2	0,41
127,9	44,71	13,6	1,245	1,593	70,4	0,67
255,8	22,54	13,6	0,628	1,606	78,5	0,74
(512)	(11,19)	(13,6)	(0,312)	(1,59)	85,0	0,80
∞					106,6	

Na Cl.

v	$\varkappa$	t	$10^4 \Delta n$	$100\, v\, \Delta n$	$\lambda\, 10^7$	a
4,00	38,8	13,8	25,9	1,04	80,8	0,78
8,00	19,5	14,1	13,0	1,04	85,1	0,82
96,1	39,7	14,1	1,10	1,06	95,7	0,92
192,2	19,7	14,1	0,551	1,06	97,7	0,94
(384)	(10,1)	(14,1	(0,281)	(1,08)	99,3	0,96
∞					104,0	

Zucker.

v	$\varkappa$	t	$10^4 \Delta n$	$100\, v\, \Delta n$	a
16,0	46,2	14,0	30,9	4,93	
52,0	23,4	13,9	15,63	4,99	
384	46,4	14,0	1,29	4,97	0
769	23,5	14,2	0,653	5,03	
(1573)	(11,8)	(14,1)	(0,328)	(5,04)	

Digitized by Google

Beobachtungen des Hrn. Forch:

$\frac{1}{2}$ $CuSO^4$.

v	$\varkappa$	t	$10^4\,\Delta n$	$100\,v\,\Delta n$	$\lambda\,10^7$	α
4,08	53,42	16,3	35,68	1,456	33,7	0,31
8,16	27,10	16,4	18,10	1,477	39,0	0,36
16,32	13,83	16,3	9,24	1,508	45,3	0,41
98,0	57,28	16,7	1,595	1,564	65,8	0,60
196,0	28,66	16,3	0,798	1,565	74,3	0,68
392,0	14,32	16,8	0,399	1,563	83,3	0,76
∞					110,0	

$\frac{1}{2}$ Na^2CO^3.

v	$\varkappa$	t	$10^4\,\Delta n$	$100\,v\,\Delta n$	$\lambda\,10^7$	α
2,32	76,00	15,9	50,77	1,178	51,0	0,40
4,64	38,86	15,9	25,96	1,205	60,0	0,47
9,28	19,63	15,8	13,12	1,217	66,0	0,52
55,7	80,59	16,4	2,244	1,249	84,5	0,67
111,5	40,86	16,2	1,138	1,253	90,5	0,71
223	20,43	16,4	0,569	1,268	96,5	0,76
∞					126,5	

Essigsäure.

v	$\varkappa$	t	$10^4\,\Delta n$	$100\,v\,\Delta n$	$\lambda\,10^7$	α
1,09	60,83	15,3	40,64	0,443	1,4	0,00
2,18	30,57	15,2	20,42	0,445	2,2	0,01
4,36	15,35	15,1	10,25	0,447	2,9	0,01
26,18	62,00	16,2	1,727	0,452	7,7	0,02
52,4	31,00	16,4	0,863	0,452	10,9	0,03
104,7	15,52	16,4	0,432	0,452	15,1	0,04
∞					360	

Weinsäure.

v	$\varkappa$	t	$10^4\,\Delta n$	$100\,v\,\Delta n$	$\lambda\,10^7$	α
2,125	65,03	16,6	43,44	0,923	15,7	0,04
4,25	32,82	16,7	21,93	0,932	21,9	0,06
8,50	16,52	16,7	11,04	0,938	30,5	0,09
51,05	68,92	17,5	1,919	0,980	73,3	0,20
102,1	34,92	17,3	0,972	0,992	96,3	0,27
204,2	17,79	17,3	0,495	1,011	128,6	0,36
∞					360	

Digitized by Google

Die Zahlen der vorstehenden Tabellen ergeben eine bedeutende Zunahme von $v \Delta n$, des „molecularen Brechungszuwachses", mit der Verdünnung bei Schwefelsäure; $MgSO^4$, $ZnSO^4$, $CuSO^4$, Na^2CO^3 und Weinsäure zeigen ebenfalls einen beträchtlichen; HCl, NaCl und Essigsäure einen kleinen aber bemerkbaren Anstieg.

Für Zucker ist Folgendes zu bemerken. Man gewann die einzelnen Lösungen nicht direct aus der Ausgangslösung wie bei den anderen Substanzen, sondern die Lösung $v = 384$ wurde aus der von $v = 16$, die Lösung $v = 769$ aus der von $v = 32$ gewonnen. Die letztere scheint nicht genau die doppelte Verdünnung besessen zu haben, wie die $v = 16$ Lösung; die Tabelle zeigt dies. Um einen etwaigen Einfluss der Verdünnung auf den Gang von $v \Delta n$ zu constatiren, sind also hier die Lösungen $v = 16$ und $v = 384$ mit einander zu vergleichen, ebenso $v = 32$ und 769. Ein Einfluss der Verdünnung ist zum mindesten sehr gering.

§ 6. Folgerungen.

Bei Betrachtung der mitgetheilten Zahlen wird man daran denken können, dass die fortschreitende Constitutionsänderung auf den Werth des molecularen Brechungszuwachses Einfluss hat, wenn auch das Beobachtungsmaterial zu einem allgemeinen Schluss nicht hinreicht. Gerade die Substanzen (H^2SO^4, $MgSO^4$, $ZnSO^4$, $CuSO^4$, Na^2CO^3, $C^4H^6O^6$), welche eine erhebliche Aenderung von α innerhalb des Gebietes der benutzten Verdünnungen zeigen, ergeben auch ein stärkeres Wachsen des molecularen Brechungszuwachses; der geringeren Aenderung bei HCl, NaCl, $C^2H^4O^2$ entspricht eine geringere Aenderung von $v \Delta n$ und für den Zucker, für dessen Constitution wir keine Aenderung mit der Verdünnung der Lösung anzunehmen haben, bleibt letzteres wesentlich constant. Dass eine Constitutionsänderung, welche gleiche Aenderungen von α (Dissociationsgrad) hervorruft, bei verschiedenen Substanzen optisch sehr verschiedenen quantitativen Einfluss haben würde, ist von vornherein zu erwarten.

Es ist indess zu bedenken, dass der Gang in den Werthen von $v \Delta n$ eventuell auch auf einem besonderen Verhalten der Dichte der Lösungen beruht.

Digitized by Google

In erster, ziemlich weitgehender Annäherung lässt sich ja die in Wellenlängen gemessene Lichtverzögerung einer Lösung, solange keine Constitutionsänderung vorliegt, aus derjenigen des Wassers und der gelösten Substanz auf sehr einfache Weise berechnen, wie die Beobachtung gezeigt hat. Denkt man sich die in einer Schicht Lösung enthaltene gelöste Substanz und das Wasser, unter Beibehaltung ihres zur Dicke senkrechten Querschnittes, in getrennten Schichten angeordnet, die Substanz als festen Körper, so ergeben diese, hintereinandergeschaltet, dieselbe Lichtverzögerung, wie die Lösung. Dies ist der Inhalt der $(n-1)/d$ Formel für das Brechungsvermögen. Unsere Messung führt nun direct zur Kenntniss des Unterschiedes der Brechungsexponenten von Wasser und Lösung, bez. der Lichtverzögerungen gleich dicker Schichten von beiden. Dieser Unterschied hat zwei Ursachen. Denken wir uns erst den Trog mit Wasser gefüllt und fügen dann die geforderte Menge Substanz zu, so tritt von dieser in die von dem Licht zu durchlaufende Schicht ein, während gleichzeitig aus jedem Raumtheil etwas Wasser austritt. Die austretende Wassermenge ist der Molecülezahl der Lösung nicht völlig proportional, sondern sie nimmt schneller ab als diese, wechselt eventuell sogar ihr Vorzeichen. Bei verdünnteren Lösungen haben wir dann infolge des geringeren Wasseraustrittes eine im Verhältniss zum Salzgehalt grössere Lichtverzögerung oder eine stärkere Vermehrung des molecularen Zuwachses des Brechungsexponenten.

Durch diesen Umstand wird die Zunahme von $v\,\Delta n$ jedenfalls mitbedingt. Soweit ich in der Literatur Angaben über die Dichte verdünnter Lösungen gefunden habe, wird eine so bedeutende Zunahme der molecularen Dichteänderung mit der Verdünnung, dass sie den Gang von $v\,\Delta n$ erklären könnte, innerhalb unserer Concentrationen nicht angenommen. Indess sind die Dichten verdünnter Lösungen zu wenig genau bekannt, sodass wir zu einem endgültigen Schlusse erst nach der Bestimmung dieser Grössen gelangen können. Wird sich dann herausstellen, dass das sogenannte Molecularvolumen einer Substanz in der Lösung sich im Bereiche unserer Verdünnungen noch so erheblich mit abnehmender Concentration vermindert, dass diese Verminderung allein zum Hervorbringen des Ganges

Digitized by Google

von $v\,\Delta n$ ausreicht, so hätte man einerseits für diese, vielleicht unter Bezugnahme auf die Constitutionsänderungen, eine Erklärung zu suchen; andererseits würde ein solches Ergebniss die Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit in Lösungen von den beim Verdünnen eintretenden Constitutionsänderungen erweisen. Die Dichtebestimmungen sind in Angriff genommen.

§ 7. Dispersionsänderung.

Wie § 1 erwähnt, gestattet die Beobachtung der Wanderung der Achromasie auch die Dispersionsdifferenz zwischen Wasser und Lösung zu bestimmen.

Wenn durch Drehen der zweiten Refractorplatte die Phasendifferenz der beiden Lichtbündel für Natriumlicht um d Wellenlängen geändert wird, so möge die dabei für Licht von der Wellenlänge λ entsprechende Variation $q\,d$ heissen. Reicht die angegebene Phasendifferenzänderung d gerade hin, um bei fortwährender Compensation durch Verstärken der Lösung die Achromasie um einen Streifen weiter rücken zu lassen, so muss der resultirende Gangunterschied um eine Wellenlänge geändert, bez. vermehrt sein, da die Achromasie beim Verstärken der Lösung in unseren Versuchen gleichsinnig mit den Streifen wandert.

Diese Vermehrung ist für alle Farben dieselbe, da das Eintreten der Achromasie gleiche Phasenunterschiede für alle Farben zur Bedingung hat. Wir haben also durch den Refractor $q\,d$, durch Verstärken der Lösung $-(q\,d-1)$ Wellenlängen Phasendifferenz eingeführt.

Sind die Refractorconstanten q bekannt und d durch den Versuch ermittelt (vgl. § 4a), so lässt sich die in Wellenlängen gemessene Differenz s der optischen Längen von Lösung und Wasser für Licht von beliebiger Wellenlänge λ angeben, wenn sie für Natriumlicht (s_D) ermittelt ist. Man hat

$$s = \frac{s_D}{d}(q\,d-1).$$

Die Differenz Δn der Brechungsexponenten für die Wellenlänge λ ist dann:

$$\Delta n = s\,\frac{\lambda}{D}^{1)} = \frac{\lambda}{\lambda_D}\,\frac{(q\,d-1)}{d}\,\Delta n_D.$$

1) Vgl. § 1

Digitized by Google

Führen wir für die zu den Linien *F*, *D*, *C* gehörigen Differenzen die Bezeichnungen Δn_F, Δn_D, Δn_C ein und nennen die Constanten q für diese Linien f, 1 und c, so ergibt sich der als Maass für die Dispersionsvermehrung dienliche Werth:

$$\frac{\Delta n_F - \Delta n_C}{\Delta n_D} = \frac{\lambda_F(fd-1) - \lambda_C(cd-1)}{\lambda_D(d-1)}$$

$$= \frac{d}{d-1}\,\frac{f\lambda_F - c\lambda_C + \lambda_C - \lambda_F}{\lambda_D} - \frac{\lambda_C - \lambda_F}{\lambda_D}$$

$$= A_1\,\frac{d}{d-1} - A_2,$$

wo A_1 und A_2 Constanten des Apparates sind. Dieser Werth ist nach den Versuchsergebnissen von der Concentration jedenfalls sehr wenig abhängig.

Da der durch Drehung der zweiten Refractorplatte um den Winkel α, für Licht von der Wellenlänge λ, bei Platten von der Dicke e und dem Brechungsexponenten n_λ eingeführte Gangunterschied

$$p = \frac{e\,\alpha}{\lambda\sqrt{n_\lambda^2 - \frac{1}{2}}}$$

ist, so erhält man

$$q = \frac{\lambda_D\sqrt{n_D^2 - \frac{1}{2}}}{\lambda\sqrt{n_\lambda^2 - \frac{1}{2}}} = \frac{\lambda_D}{\lambda}\left[1 - \frac{n_\lambda - n_D}{n_D - \frac{1}{2\,n_D}}\right],$$

letzteres unter Vernachlässigung von Grössen zweiter Ordnung. Die Dispersion des Glases ist, wie ersichtlich, von sehr geringem Einfluss auf q. Für die benutzten Refractorplatten aus Crownglas wurde $n_F - n_D = 0{,}0060$ angenommen, was auch der Angabe des Fabrikanten (Steinheil) entspricht. Daraus folgt:

$$c = 0{,}8995, \qquad f = 1{,}2064.$$

Die Berechnung der Constanten A_1 und A_2 ergibt dann:

$$\frac{\Delta n_F - \Delta n_C}{\Delta n_D} = 0{,}2827\,\frac{d}{d-1} - 0{,}2887.$$

Als Beispiel für die Bestimmung der Dispersionsänderung nach dieser Methode mögen die Werthe für H^2SO^4-Lösungen

Digitized by Google

dienen. Sei σ die Streifenverschiebung im Natriumlicht für eine Lösung, welche die Achromasie auf den Streifen von der Ordnungsnummer z fallen lässt, dann erhielt man:

Kleiner Trog ($r = 2$ bis 12)	z	1	2	3	4
	σ	8,0	19,6	30,3	41,9
Grosser Trog ($r = 70$ bis 600)	z	1	2	4	5
	σ	5,2	15,3	37,7	48,3

Die einzelnen Werthe von σ sind Ergebnisse je eines Versuches, keine Mittelwerthe.

Die Ausrechnung ergibt für die erste Reihe $d = 11{,}2$. für die zweite $d = 10{,}9$; die mittleren Fehler sind 0,3 und 0,6 Streifenbreiten. Es folgt dann:

$$\frac{\Delta n_F - \Delta n_C}{\Delta n_D} = 0{,}0215, \text{ bez. } 0{,}0225.$$

Die mittleren Fehler dieser Werthe betragen 4 Proc., bez. 8 Proc., eine für derartige Bestimmungen erhebliche Genauigkeit; den angegebenen 8 Proc. entspricht eine Aenderung des Brechungsexponenten um eine Einheit der siebenten Decimale. Eventuell kann die Genauigkeit durch Ausführung mehrerer Versuchsreihen ja noch vergrössert werden.

Während die Verdünnungen im grossen Troge das 24fache von denen im kleinen betragen, bleibt die Dispersionsänderung in den Grenzen der Versuchsfehler dieselbe. Sowohl in diesem Verhalten, als auch in Bezug auf Genauigkeit stimmten die Versuche mit anderen Substanzen mit den besprochenen überein. Die erhaltenen Dispersionsänderungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	H^2SO^4	HCl	$ZnSO^4$	$MgSO^4$	NaCl	Zucker	$C^2H^4O^2$
$\frac{\Delta n_F - \Delta n_C}{\Delta n_D}$	0,0220	0,0450	0,0184	0,0179	0,0368	0,0124	0,0207.

Aus den von Siertsema l. c. gegebenen Werthen für NaCl berechne ich $(\Delta n_F - \Delta n_C) / \Delta n_D$ zu 0,0355 also in guter Uebereinstimmung.

Strassburg i. E., Physik. Institut, August 1892.

Digitized by Google

III. *Ueber Capillaritätsconstanten; von Mathias Cantor.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—7.)

§ 1. Nach der Lippmann[1])-Helmholtz'schen[2]) Theorie sollte der Randwinkel eines Electrolyten gegen ein Metall abhängig sein vom Polarisationszustande der gemeinschaftlichen Fläche. In dem Falle, wo Quecksilber die eine Fläche bildet, ist dies auch leicht zu beobachten. Da man nun aber durch Amalgame einen stetigen Uebergang zum festen Metall wenigstens sich vorstellen kann, so ist kein Grund einzusehen, warum der Randwinkel, welchen eine Flüssigkeit mit einem festen Metall bildet, nicht auch von der Polarisation der gemeinsamen Fläche beeinflusst werden sollte.

Um dies zu untersuchen, lässt sich eine Methode anwenden, welche in ihrer Ausführung sehr ähnlich ist der von Sondhaus[3]) zuerst gebrauchten. Von Sondhaus sowohl, als auch bei der späteren Anwendung seines Verfahrens ist aber eine eingehendere theoretische Untersuchung unterlassen und infolge dessen sind wesentliche Punkte übersehen worden, so z. B.. dass der Zug im allgemeinen vom Randwinkel abhängig ist, ferner der Einfluss der Dicke des Ringes und ist die Methode mit einer gewissen Unbestimmtheit behaftet, welche das Abreissen des Ringes oder Aufziehen bis zu einer mehr oder weniger willkürlichen Höhe mit sich führt. Von diesen Mängeln lässt sich aber das Verfahren befreien, wenn man die seither gemachten Voraussetzungen fallen lässt und bemerkt, dass ein gut definirtes und experimentell scharf beobachtbares Maximum des Zuges vorhanden ist. Es soll zunächst die Theorie dieser Methode entwickelt werden.

I. Theil. Horizontaler Ring von einer Flüssigkeit benetzt.

Theorie.

§ 2. Ein horizontal gestellter Ring von kreisförmigem Querschnitt liegt auf der Oberfläche einer Flüssigkeit (Fig. 1).

1) Lippmann, Ann. de chim. et phys. **5.** 5. p. 494. 1875.
2) Helmholtz, Ges. Abhandl. **1.** p. 925. 1881.
3) Sondhaus, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **7.** p. 266. 1878.

Digitized by Google

Wird der Ring parallel zu sich selbst von der Flüssigkeit abgehoben, so wird auf diese ein Zug ausgeübt, dessen Grösse sich mit der Erhebung von der Flüssigkeit ändert. Es lässt sich zeigen, dass er dabei einen Maximalwerth erreicht. Die Grösse des Zuges und die Bedingung des Maximums soll aufgesucht werden.

Durch das Abheben des Ringes entstehen zwei Flüssigkeitsoberflächen, eine innerhalb des Ringes und von diesem begrenzt, die andere an der Aussenseite des Ringes, von der vorausgesetzt werden soll, dass sie sich ins Unendliche erstreckt. Es bezeichne

R den Radius des Ringes, ϱ den des Querschnittes,

ω den Randwinkel,

α und β die Capillarconstanten an der freien und gemeinsamen Fläche,

s das specifische Gewicht der Flüssigkeit,

P den gesuchten Zug.

Die Flächen sollen auf ein Axensystem bezogen werden, dessen Z-Axe in die Axe des Ringes, die X-Axe darauf senkrecht durch die ebenen Flüssigkeitselemente geht und es seien

z_1, r_1 und r_1' Ordinate und Krümmungsradien der inneren,

z_2, r_2 und r_2' Ordinate und Krümmungsradien der äusseren Fläche,

φ der Winkel, welchen ein Radius des kreisförmigen Querschnittes mit der Verticalen bildet, γ_1 und γ_2 die Werthe von φ, wo die innere und äussere Fläche in den Ring einschneidet.

Denkt man sich dem Ringe eine kleine Verschiebung nach aufwärts δz ertheilt, so dass der Rand unverändert bleibt, so erfahren die Oberflächen Vergrösserungen, die mit $\delta F_1'$ und $\delta F_2'$ bezeichnet werden sollen und es ist:

$$\delta F_1' = \int \delta n_1' \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1'}\right) dF_1 + U_1 \sin(\omega + \gamma_1)\, \delta z$$

$$\delta F_2' = \int \delta n_2' \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2'}\right) dF_2 + U_2 \sin(\omega + \gamma_2)\, \delta z,$$

wo $\delta n_1'$ und $\delta n_2'$ die Verschiebungen bedeuten, welche infolge der Verrückung δz längs den Normalen der entsprechenden

Digitized by Google

Flächen eintreten, U_1 und U_2 aber die Länge der Contouren der inneren und äusseren Flächen.

Eine zweite mögliche Verrückung ist ein Gleiten der Flächen längs des Ringes, wodurch γ_1 und γ_2 um $\delta\gamma_1$ und $\delta\gamma_2$ verändert werden. Hierdurch sollen die Flächen Vergrösserungen erfahren $\delta F_1''$ und $\delta F_2''$ und ist:

$$\delta F_1'' = \int dF_1 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1'}\right) \delta n_1'' + U_1 \varrho \cos\omega \, \delta\gamma_1$$

$$\delta F_2'' = \int \delta F_2 \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2'}\right) \delta n_2'' + U_2 \varrho \cos\omega \, \delta\gamma_2 .$$

Die gemeinsame Fläche von Ring und Flüssigkeit erleidet eine Veränderung

$$\delta G = U_1 \varrho \, \delta\gamma_1 + U_2 \varrho \, \delta\gamma_2 .$$

Setzt man

$$\delta F_1 = \delta F_1' + \delta F_1'' \text{ und } \delta F_2 = \delta F_2' + \delta F_2''$$
$$\delta n_1 = \delta n_1' + \delta n_2'' \qquad \delta n_2 = \delta n_2' + \delta n_2'',$$

so kann die capillare Arbeit geschrieben werden:

$$-\alpha(\delta F_1 + \delta F_2) - \beta \delta G ,$$

die Arbeit der Schwere:

$$-s\int z_1 \delta n_1 \, dF_1 \quad -s\int z_2 \delta n_2 \, dF_2 \quad -s\int z \delta n \, dG ,$$

wo z die Ordinate und δn die Verschiebung längs der Normalen der gemeinsamen Fläche ist. Dabei ist $\delta n = \cos\varphi \, \delta z$.

Berücksichtigt man noch das Gewicht M des Ringes und den auf ihn ausgeübten Zug P, deren Arbeit $-M\delta z$ und $P\delta z$ sind, so folgt aus dem Princip der virtuellen Geschwindigkeit als Gleichgewichtsbedingung:

$$-\alpha\int \delta n_1 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1'}\right) dF_1 - \alpha\int \delta n_2 \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2'}\right) dF$$
$$-\alpha U_1 \sin(\omega+\gamma_1)\delta z - \alpha U_2 \sin(\omega+\gamma_2)\delta z - \alpha U_1 \varrho \cos\omega \, \delta\gamma_1$$
$$-\alpha U_2 \varrho \cos\omega \, \delta\gamma_2 - \beta U_1 \varrho \, \delta\gamma_1 - \beta U_2 \varrho \, \delta\gamma_2 - s\int z_1 \delta n_1 \, dF_1$$
$$-s\int z_2 \delta n_2 \, dF_2 - \delta z \, s\int z \cos\varphi \, dG - M\delta z + P\delta z = 0 ,$$

woraus in bekannter Weise folgt:

$$(1) \qquad s z_1 = -\alpha\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1'}\right) \qquad s z_2 = -\alpha\left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2'}\right),$$

$$(2) \quad P = M + \alpha U_1 \sin(\omega+\gamma_1) + \alpha U_2 \sin(\omega+\gamma_2) + s\int z \cos\varphi \, dG .$$

Digitized by Google

Für alle Punkte von G hat man:

$$z = k + \varrho(1 - \cos\varphi),$$

wo k die Ordinate des tiefsten Punktes des Ringes bezeichnet.

Ferner ist:

$$dG = 2\pi[R + \varrho\sin\varphi]\varrho\, d\varphi.$$

Die Integration im letzten Gliede von (2) ist auszudehnen von 0 bis γ_1 und von 0 bis γ_2 und ergibt mit Vernachlässigung des sehr kleinen Gliedes mit ϱ^3:

$$U\varrho s k(\sin\gamma_1 + \sin\gamma_2) + \frac{U\varrho^2 s}{2}[\sin\gamma_1(2 - \cos\gamma_1) - \gamma_1 + \sin\gamma_2(2 - \cos\gamma_2) - \gamma_2].$$

Hierbei ist

$$U = 2\pi R,$$

dagegen:

$$U_1 = 2\pi(R - \varrho\sin\gamma_1) \text{ und } U_2 = 2\pi(R + \varrho\sin\gamma_2).$$

Setzt man letztere Werthe in (2) ein, so erhält man:

$$(3)\quad \begin{cases} P = M + \alpha \cdot 2\pi[R(\sin\overline{\omega + \gamma_1} + \sin\overline{\omega + \gamma_2}) \\ \quad + \varrho(\sin\gamma_2\sin\overline{\omega + \gamma_2} - \sin\gamma_1\sin\overline{\omega + \gamma_1})] \\ \quad + U\varrho s k(\sin\gamma_1 + \sin\gamma_2) + \frac{U\varrho^2 s}{2}[\sin\gamma_1(2 - \cos\gamma_1) - \gamma_1 \\ \quad + \sin\gamma_2(2 - \cos\gamma_2) - \gamma_2]. \end{cases}$$

Wenn $\bar{z}_1$ und $\bar{z}_2$ die Ordinaten der höchsten Punkte der inneren und äusseren Fläche sind, so würde für einen Ring von unendlich grossem Radius

$$\bar{z}_1 = \bar{z}_2 = \bar{z}$$

und ebenso

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma.$$

Durch die endliche Krümmung des Ringes aber wird bewirkt, dass

$$\bar{z}_1 > z > \bar{z}_2$$

$$\gamma_1 > \gamma > \gamma_2.$$

Dabei sind $\bar{z}_1$, $\bar{z}_2$ und γ_1, γ_2 Functionen von R.

Denkt man sich nun ein Stück des Ringes herausgeschnitten und im entgegengesetzten Sinne gebogen, sodass $+R$ übergeht in $-R$, während alles andere unverändert bleibt, so wird auch $\bar{z}_1$ in $\bar{z}_2$, γ_1 in γ_2 übergehen.

Digitized by Google

Ist daher $\bar{z}_1 = \varphi(R)$, so ist $\bar{z}_2 = \varphi(-R)$

$$\gamma_1 = \psi(R) \qquad \gamma_2 = \psi(-R).$$

Es soll nun vorausgesetzt werden, dass R so gross gegen ϱ genommen wird, dass Glieder mit ϱ / R und höheren als der ersten Potenz von $1 / R$ vernachlässigt werden können gegen die mit $1 / R$.

Setzt man dann $1 / R = \mu$ und entwickelt nach Potenzen von μ, so erhält man:

$$z_1 = \varphi(0) + \mu \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu}\right)_0 \qquad \gamma_1 = \psi(0) + \mu \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu}\right)_0$$

$$\bar{z}_2 = \varphi(0) - \mu \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu}\right)_0 \qquad \gamma_2 = \psi(0) - \mu \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu}\right)_0$$

$$\bar{z}_1 + \bar{z}_2 = 2\varphi(0) = 2\bar{z} \qquad \text{wo } \psi(0) = \gamma.$$

Irgend eine Function von γ_1 kann dann geschrieben werden:

$$(4) \quad \begin{cases} F(\gamma_1) = F(\gamma) + \mu \dfrac{\partial F}{\partial \gamma} \left(\dfrac{\partial \psi}{\partial \mu}\right)_0 \text{ und ebenso} \\ F(\gamma_2) = F(\gamma) - \mu \dfrac{\partial F}{\partial \gamma} \left(\dfrac{\partial \psi}{\partial \mu}\right)_0. \end{cases}$$

Wenn man diese Ausdrücke auf (3) anwendet, so vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$(\text{I}) \quad \begin{cases} P = M + 2\alpha U \sin(\omega + \gamma) + 2 U \varrho s k \sin\gamma \\ \qquad + U \varrho^2 s [\sin\gamma (2 - \cos\gamma) - \gamma]. \end{cases}$$

Aus der Figur folgt nun:

$$\bar{z}_1 = k + \varrho(1 - \cos\gamma_1) \qquad \bar{z}_2 = k + \varrho(1 - \cos\gamma_2)$$

$$2\bar{z} = z_1 + z_2 = 2k + \varrho[2 - (\cos\gamma_1 + \cos\gamma_2)].$$

Dies geht durch (4) über in:

$$\bar{z} = k + \varrho(1 - \cos\gamma).$$

$\bar{z}$ aber ist Steighöhe an einem Ringe von ∞ grossem Radius, daher bekanntlich gegeben durch:

$$(\text{II}') \qquad \bar{z} = \sqrt{\frac{2\alpha}{s}} \sqrt{1 + \cos(\omega + \gamma)},$$

sodass man hat:

$$(\text{II}) \qquad k = \sqrt{\frac{2\alpha}{s}} \sqrt{1 + \cos(\omega + \gamma)} - \varrho(1 - \cos\gamma).$$

Digitized by Google

Durch (I) ist P für alle Werthe von k gegeben; der grösste Werth von P wird bestimmt sein durch

$$\text{(III)} \qquad \frac{dP}{dk} = 0.$$

Beobachtet man daher das Maximum von P und den zugehörigen Werth von k, so sind durch die drei Gleichungen (I), (II), (III) die drei Unbekannten α, ω, γ bestimmt.

Versuchsanordnung.

§ 3. Bei Ausführung dieser Methode ist es höchst wesentlich, dass der Ring genau horizontal gestellt und ebenso abgehoben wird, dass ferner der Zug ganz stetig und ohne jede Erschütterung vergrössert wird. Anfänglich versuchte ich es, den Ring an eine Waage zu hängen und das scheinbare Gewicht desselben zu bestimmen. Es zeigte sich aber, dass bei dieser Anordnung die Voraussetzungen der Rechnung nicht zu erfüllen waren. Dies gelang erst, als nach Angabe des Hrn. Prof. Braun der *Ring festgestellt* und die Schale, welche die Flüssigkeit enthielt, in die Waagevorrichtung gebracht wurde (Fig. 2).

Statt der Waage wurde eine horizontal durch die ganze Länge des Zimmers gespannte Spirale benutzt. Nach vielen Versuchen erwies sich eine aus 0,2 mm dickem Klavierstahldraht 3 mm weit gewundene Spirale am geeignetsten.

In der Mitte trug die Spirale ein Häkchen zur Aufnahme eines Gehänges, in welches die weite Nickelschale gestellt werden konnte. Das Gehänge war ferner zur Erleichterung der Beobachtungen mit einem in Vaselinöl tauchenden Dämpfer und einem Waagschälchen versehen, in welches ein passendes Gewicht gelegt wurde. Der Ring war in folgender Weise befestigt:

An einer durchlochten Messingscheibe befanden sich drei Zinken, an deren Enden der Ring so angelöthet wurde, dass alle seine Theile genau in einer Ebene lagen. Die Messingscheibe war durch ein Kugelgelenk mit einem Stiel verbunden; dieser wurde an einen verticalen Träger geschraubt, welcher in Führungen durch eine Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden konnte.

Digitized by Google

Um den Ring horizontal zu richten, wurde unter ihm eine ebene Spiegelglasplatte horizontal aufgestellt, und während das Kugelgelenk freigemacht war, der Ring in die Ebene der Glasplatte gesenkt, ähnlich wie ein Sphärometer justirt und in dieser Lage dann durch Anziehen der Schraube des Kugelgelenkes fixirt. War der Ring horizontal gestellt, so wurde das Gehänge so an die Spirale befestigt, dass der Ring über die Mitte der Schale zu stehen kam. Hierauf wurde er mit der in der Schale befindlichen Flüssigkeit in Berührung gebracht und durch die Mikrometerschraube allmählich gehoben. Die dabei stattfindende Lagenänderung wurde an einer an dem Gehänge befindlichen Spitze durch ein vorgestelltes Mikroskop mit Ocularmikrometer verfolgt.

Beim Abheben des Ringes erhebt sich die Spitze und erreicht einen höchsten Punkt. Dieser Lage entspricht das Maximum des vom Ringe ausgeübten Zuges. Wenn man mit Erhebung des Ringes fortfuhr, so kehrte sich die Bewegung der Spitze wieder um und sie ging abwärts. Erst wenn man die Maximallage um beträchtliches überschritt oder Erschütterungen hinzukamen, riss die Schale vom Ringe ab. In allen Fällen aber blieb die Grösse des Maximums von störenden Nebeneinflüssen unberührt. War die Lage des Maximums ermittelt, so wurde die Schale vom Ringe abgetrennt und durch Entfernen von Gewichten die extreme Lage nahezu — bis auf 0,1 g — wieder hergestellt. Man bestimmte ferner, um wieviele Theilstriche des Ocularmikrometers die Spitze sich bei einer Mehrbelastung von 0,1 g verschob und konnte hieraus die hundertstel Gramm ermitteln. So blieb die Messung von allen etwaigen Veränderungen der Spirale unabhängig.

§ 4. Während man mit der beschriebenen Anordnung P leicht bis auf 0,01 g bestimmen konnte, führten die Versuche zur absoluten Messung von k zu keinem befriedigenden Ergebniss. Doch konnte in der folgenden Weise mit grosser Genauigkeit eine etwaige *Veränderung* von k beobachtet werden. In die Oeffnung der Messingscheibe, an welche der Ring befestigt war, konnte eine Mikrometerschraube eingeführt werden, deren Ende einen kleinen Silberstreifen trug. Auf beiden Seiten des Streifens waren Theilungen in 0,25 mm aufgetragen. Die Theilung und ihr Bild in der Flüssigkeit konnten bei ge-

Digitized by Google

eigneter Beleuchtung deutlich in einem Fernrohr beobachtet werden. Da die Mikrometerschraube eine Ganghöhe von 0,514 mm hatte und der Streifen auf beiden Seiten getheilt war, so konnte der unterste Theilstrich immer auf ca. 0,25 mm der Flüssigkeit genähert werden. Dadurch war es möglich starke Vergrösserungen — etwa 80fache — zu benutzen. Diese wurden erhalten, indem man durch ein Steinheil'sches Objectiv von 20 cm Brennweite, welches in ein langes Messingrohr eingesetzt war, ein reelles Bild entwarf und dieses mit einem schwach vergrössernden Mikroskop beobachtete. So konnte eine Aenderung von k um 0,004 mm noch gut beobachtet werden.

Randwinkel und Polarisation.

§ 5. Es wurde nun die Berührungsfläche des Ringes mit der Flüssigkeit galvanisch polarisirt, indem das eine Ende der Spirale und der Ring mit den Abzweigungen eines Widerstandskasten verbunden wurden, dessen Enden durch einen Accumulator eine Potentialdifferenz von 2 Volt erhielten. Da die Nickelschale, welche die Flüssigkeit enthielt, durch das Gehänge mit der Spirale leitend verbunden war, so konnte man beliebig von 0 bis zum Eintritt der sichtbaren Elektrolyse polarisiren, und weil die Oberfläche des Ringes klein war gegen die der Schale, so ist auch anzunehmen, dass der Hauptantheil der Polarisation an der gewünschten Berührungsstelle von Ring und Flüssigkeit sich befand.

Es wurden Ringe von Nickel, Blei und amalgamirtem Blei in verdünnter Schwefelsäure untersucht.

In keinem dieser Fälle aber war, wie immer Richtung und Stärke des polarisirenden Stromes gewählt werden mochte, ein Einfluss auf k oder P bemerkbar. Hieraus folgt, dass der Randwinkel mit der Polarisation *nicht* geändert wurde.

Da die Theorie eine Veränderung der Capillarconstante an der gemeinsamen Fläche Metall|Elektrolyt mit der Polarisation verlangt, so ist das Ausbleiben wohl nur so erklärbar, dass die Capillarconstante der freien Oberfläche kleiner ist als die an der gemeinsamen Fläche und dass, obgleich eine Aenderung (Verkleinerung) der letzteren infolge von Polarisation eintritt, auch noch der verkleinerte Werth grösser bleibt als

Digitized by Google

die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Unter diesen Verhältnissen ist nämlich der Randwinkel beständig 0.

§ 6. Wie bemerkt, scheiterte die Bestimmung des Randwinkels an den experimentellen Schwierigkeiten, welche sich bei der Messung von k ergaben.

Dagegen kann die Oberflächenspannung in einfacher und von jeder Voraussetzung hinsichtlich des Randwinkels freien Weise bestimmt werden bei einem Ringe, dessen Querschnitt einen gegen alle sonst vorkommenden Dimensionen verschwindend kleinen Radius hat.

Ein solcher aber wird durch einen *scharfkantig* begrenzten dargestellt. Wählt man als Profil des Ringes ein Rechteck, dessen Breite 2b ist, so wird $\varrho = 0$ und Gleichungen (I) (II′) reduciren sich in leicht zu übersehender Weise auf (indem noch das Glied bsk hinzutritt)

$$p = a \sin \vartheta + b s k$$

$$\bar{z} = \sqrt{\frac{2a}{s}} \sqrt{1 - \cos \vartheta},$$

wo $p = P / 2U$, $\vartheta = 180 - (\omega + \gamma)$.

In der Lage wo p ein Maximum wird, kann offenbar $\bar{z}$ mit k vertauscht werden (denn so lange $\bar{z} > k$ kann cet. par. p beständig wachsen), sodass

$$p = a \sin \vartheta + b \sqrt{2 a s} \sqrt{1 - \cos \vartheta}, \tag{IV}$$

wozu noch die Bedingung des Maximums tritt:

$$\frac{dp}{d\vartheta} = 0. \tag{V}$$

Setzt man $\sqrt{1 - \cos \vartheta} = (1 - \frac{1}{2} \cos \vartheta)$, was wie die ziffernmässige Berechnung zeigt, in den untersuchten Fällen mit geringer Vernachlässigung gestattet ist, so gibt (IV) als Bedingung des Maximums:

$$\operatorname{tg} \vartheta = -\frac{a}{b}, \text{ wo } a = \sqrt{\frac{2a}{s}}.$$

Die Maximalspannung folgt hieraus:

$$\bar{p} = \frac{s a^2}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{b^2}{a^2}}} + b a s \left[1 + \frac{1}{2} \frac{b}{a} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{b^2}{a^2}}} \right]$$

und da b / a sehr klein gegen 1 ist, so kann man setzen:

Digitized by Google

$$\bar{p} = \frac{s a^2}{2}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2}\right) + b a s \left[1 + \frac{1}{2}\frac{b}{a}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2}\right)\right]$$

$$\bar{p} = \alpha + b\sqrt{2\alpha s} + \tfrac{1}{4} b^2 s.$$

Diese Gleichung ist nach α aufzulösen. Es genügt aber vollständig α nach steigenden Potenzen von b zu entwickeln und die drei ersten Glieder beizubehalten. Man erhält so:

(VI) $$\alpha = \bar{p} - b\sqrt{2ps} + \frac{3 b^2 s}{4}.$$

Beispiele für die Ringmethode.

§ 7. Als Beispiele für diese Methode habe ich die Oberflächenspannung von Wasser und Glycerin bestimmt.

Der Ring war aus einem Nickelblech gefertigt, welches an einer Seite ziemlich dünn abgedreht wurde.

Messung mit dem Mikroskop ergab die mittlere Dicke $2b = 0{,}2275_2$ mm.

Der *äussere* Durchmesser des Ringes $2(R + b)$ wurde mit dem Kathetometer bestimmt, im Mittel zu 77,2250 also $2R =$ 76,9975 mm.

Folgende Zahlen geben die Versuchsergebnisse:

Wasser: $P =$ 3,787, 3,779, 3,779, 3,779, 3,779.
Mittel: **3,7806** g $s = 1.00$
$\alpha = 7{,}376$ [mg Gew. / mm].

Glycerin: $P =$ 3,448, 3,435, 3,448, 3,435, 3,4376.
Mittel: **3,4407** g $s = 1{,}22$
$\alpha = 6{,}650$ [mg Gew. / mm].

II. Theil. Methode des Maximaldruckes in kleinen Tropfen und Blasen.

Bedingungen an einer scharfen Kante.

§ 8. Aus den im § 6 mitgetheilten Erfahrungen darf man folgern, dass der Randwinkel von Metallen gegen Electrolyte im allgemeinen 0 sein dürfte und man kann daher nicht von ihm auf die Capillarconstante an der gemeinsamen Fläche schliessen. Da es mir nun um einen Vergleich zn thun war zwischen dieser Constante und der an derselben Fläche auftretenden Potentialdifferenz, sehr verdünnte Amalgame aber sich galvanisch [1]) wesentlich wie die gelösten Metalle verhalten,

1) Braun, Wied. Ann. **41.** p. 449. 1890.

Digitized by Google

so habe ich an Stelle der festen Metalle deren Amalgame hinsichtlich ihres capillaren und galvanischen Verhaltens Electrolyten gegenüber untersucht.

Die dabei angewandte Methode beruht wesentlich auf derselben Grundlage, wie die vorher auseinandergesetzte.

Die Gleichungen (IV) und (V) sind vom Randwinkel frei und damit wird die Bestimmung der Oberflächenspannung von diesem unabhängig. Es ist aber zu bemerken, das diese Unabhängigkeit nur dadurch bewirkt wird, dass die capillare Oberfläche die Wand an einer *scharfen Kante* trifft, dadurch kann der in den Gleichungen (I) bis (III) auftretende Winkel γ alle beliebigen Werthe annehmen und weil ω nur in der Verbindung $(\omega + \gamma) = \vartheta$ eingeht, so wird dieser Winkel selbst eine unabhängig Veränderliche, welche durch eine Maximumsbedingung bestimmt werden kann. Damit die Unabhängigkeit *unbedingt* besteht, wäre es erforderlich eine *„allseitig“* scharfe Kante zu haben, welche man definiren kann als eine Stelle, wo *ein* ebener Schnitt der Wand unendlich grosse Krümmung, diese Flächenelemente in allen möglichen Richtungen innerhalb eines Winkels von 180° hat. Für den praktischen Gebrauch genügt es aber natürlich, wenn die Kante so beschaffen ist, dass unter Erhaltung der Constanz des Randwinkels die Flüssigkeitsoberfläche alle jene Lagen annehmen kann, welche sie bis zur Erreichung des Maximums durchlaufen muss. Nun ist es schwierig eine *allseitig* scharfe Kante mit genügender Annäherung herzustellen, während eine, deren Flächenelemente blos einen Winkel von 90° durchlaufen, sehr leicht zu erhalten ist. Beim Gebrauch einer solchen Kante hat man dann aber die Lage derselben mit Rücksicht darauf anzuordnen, ob der Randwinkel spitz oder stumpf ist.

So ist z. B. der maximale Druck, welcher in dem mit Quecksilber gefüllten, scharf abgesprengten Capillarrohr ausgeübt werden kann, bei der in Fig. 3a dargestellten Anordnung vom Randwinkel Glas | Quecksilber unabhängig.

Taucht dagegen dasselbe Rohr (Fig. 3b) in eine grosse Quecksilbermenge, so ist der Druck, der jetzt in dem Rohre ausgeübt werden kann, vom Randwinkel abhängig. *Unabhängig* vom Randwinkel wäre die letzte Anordnung bei Anwendung einer *allseitig* scharfen Kante, wie sie etwa Fig. 3c darstellt.

Digitized by Google

Bei einer Flüssigkeit, welche mit Glas einen spitzen Randwinkel bildet, wäre dagegen die Anordnung b von diesem unabhängig.

§ 9. Ehe ich dazu übergehe den Maximaldruck zu berechnen, soll die mathematische Aufgabe um deren Lösung es sich hierbei handelt allgemein formulirt werden.

Es sei eine Differentialgleichung erster Ordnung gegeben:

$$f(x\,y\,y'\,p) = 0, \tag{1}$$

wo p einen constanten Coefficienten bedeutet. Das Integral sei

$$F(x\,y\,p\,c) = 0. \tag{2}$$

Zur Bestimmung der willkürlichen Constanten c muss noch eine Bedingung gegeben sein. Gewöhnlich die, dass die Curve durch einen gegebenen Punkt $x_1\,y_1$ gehen soll, welche man schreiben kann

$$F(x_1\,y_1\,p\,c) = 0. \tag{3}$$

Hat nun p einen vorgegebenen Werth, so ist durch (3) c bestimmt. Allgemein aber kann p auch als ein veränderlicher Parameter gedacht werden, dann erscheint durch (3) p als Function von c.

Führt man nun die Bedingung ein: c so zu bestimmen, dass p ein Maximum wird, so hat man (3) unter Rücksicht auf diese Abhängigkeit zu differenziren, $dp/dc = 0$ zu setzen, und aus der so entstandenen und der Gleichung (3) c zu eliminiren. Dies gibt

$$\frac{\partial F}{\partial p}\frac{dp}{dc} + \frac{\partial F}{\partial c} = 0 \text{ und wegen } \frac{dp}{dc} = 0.$$

$$\frac{\partial F}{\partial c} = 0. \tag{4}$$

Das verlangte Eliminationsresultat:

$$Disc_c F(x_1\,y_1\,p\,c) = 0$$

würde den maximalen Werth von p ergeben.

Genau dasselbe Resultat würde man erhalten, wenn man die *singuläre Lösung* der Differentialgleichung (1) suchen und in diese die Coordinaten des gegebenen Punktes einsetzen würde.

Man sieht, dass ganz allgemein der singulären Lösung die verlangte Maximaleigenschaft zukommt.

Geometrisch bedeutet das: Gegeben ist ein Punkt in der Ebene, durch welchen eine Curve des durch die Differentialgleichung dargestellten Systems, dem auch die Enveloppe zuzuzählen ist, hindurchgehen soll. Es ist die Constante der Integralgleichung so zu bestimmen, dass der Parameter ein Maximum wird. Die Lösung ist: die Constante muss so bestimmt werden, dass die *Enveloppe* durch den gegebenen Punkt geht. Dieses Ergebniss gewinnt physikalisches Interesse, wenn man bedenkt, dass in vielen Fällen die singuläre Lösung ohne Integration hergestellt werden kann.

Die gezogenen Schlüsse lassen sich unschwer für eine Gleichung zweiter Ordnung, wie eine solche für den Meridianschnitt der capillaren Rotationsfläche besteht erweitern. Doch gewährt dies hier keinen Vortheil, weil gerade diese Gleichung keine singuläre Lösung hat und $Disc_c F = 0$ den Ort der Knotenpunkte darstellt.

Das gesuchte Integral wird hier durch ein partikulares Integral angegeben, welches nunmehr für den durch die Fig. 4 veranschaulichten Fall gesucht werden soll.

Berechnung des Maximaldruckes.

§ 10. Ein sehr weites Glasrohr und eine Capillare sind zu einem U-Rohr verbunden, welches mit Quecksilber gefüllt wird. In dem weiten Schenkel soll die Capillardepression verschwindend klein sein. Die Capillare sei scharf abgesprengt, habe kreisförmigen Querschnitt und soll wie die Fig. 4 zeigt von einer weiteren Röhre umgeben sein, in welcher sich eine Flüssigkeit befindet. Die Capillare wird vertical gestellt, ihr scharfkantiges Ende eben und senkrecht zur Rohraxe. Die capillare Fläche werde bezogen auf ein Axensystem, dessen Y in die Röhrenaxe, dessen X senkrecht darauf durch die Oeffnung der Capillare geht. Bezeichnen:

$x\,y$ die Coordinaten der capillaren Rotationsfläche;
$\varrho\,\varrho'$ deren Krümmungsradien;
h die Entfernung der Oeffnung vom Spiegel des Hg;
h' die Entfernung der Oeffnung vom Spiegel der Flüssigkeit;
s das specifische Gewicht des Quecksilbers;
s' das specifische Gewicht der Flüssigkeit;

Digitized by Google

β die Capillarconstante an der gemeinsamen Fläche Quecksilber | Flüssigkeit;

P der Druck über der weiten Quecksilberfläche;

Q der Druck über der Flüssigkeit;

so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$Q + h' s' - y s' + \beta\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho}\right) + y s + h s = P.$$

Setzt man

$$p = P - Q - (h s + h' s')$$
$$\sigma = s - s',$$

so wird

$$(1) \qquad p = \sigma y + \beta\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right).$$

Es ist nun das Maximum von $P - Q$ oder was dasselbe ist, von p zu bestimmen. Durch die Substitution

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \vartheta$$

geht (1) bekanntlich über in

$$(2) \qquad p = \sigma y + \frac{\beta}{x}\frac{d}{dx}(x \sin \vartheta),$$

p ist nach dieser Gleichung zusammengesetzt aus dem hydrostatischen Druck σy und dem capillaren, welcher durch das zweite Glied angegeben wird. In allen im Folgenden beobachteten Fällen ist das erste Glied sehr klein gegen das zweite. Es wird daher nur ein kleiner Fehler begangen werden, wenn man in dem ersten Gliede y ersetzt durch die Ordinate einer Kugel, welche die Röhrenwand an derselben Stelle und unter demselben Winkel trifft, wie die capillare Fläche.

Sei η die Ordinate des Mittelpunktes dieser Kugel, r deren Radius, so wird im ersten Gliede von (2) gesetzt:

$$y = \eta \pm \sqrt{r^2 - x^2},$$

wo das obere Zeichen für Punkte oberhalb, das untere Zeichen für Punkte unterhalb des Kugelmittelpunktes gilt.

Dies in (2) eingesetzt und integrirt gibt:

$$p\frac{x^2}{2} = \sigma\left[\frac{\eta x^2}{2} \mp \frac{(r^2 - x^2)^{\frac{3}{2}}}{3}\right] + \beta x \sin \vartheta + \text{Const.}$$

für $x = 0$ wird

$$\text{Const.} = \frac{\sigma r^3}{3}.$$

Digitized by Google

Ist a der Radius der Capillare, so ist

$$\eta = \frac{a}{\operatorname{tg} \vartheta_1} \quad \text{und} \quad r = \frac{a}{\sin \vartheta_1}, \tag{3}$$

wo ϑ_1 der Werth von ϑ für $x = a$, $y = 0$.

Für $x = a$ erhält man hieraus nach einigen Umformungen

$$p = \frac{2\beta}{a} \sin \vartheta_1 + \frac{\sigma a}{3 \sin \vartheta_1} \left(\cos \vartheta_1 + \frac{2}{1 - \cos \vartheta_1} \right). \tag{4}$$

Soll nun p ein Maximum werden, so muss

$$\frac{dp}{d\vartheta_1} = 0$$

werden, welches zur Bedingung führt:

$$0 = \frac{2\beta}{a} \cos \vartheta_1 - \frac{\sigma a}{3(1 - \cos \vartheta_1)^2}. \tag{5}$$

Bezeichnet $\bar{p}$ den Maximalwerth von p, so erhält man durch Elimination von β aus (4) und (5)

$$\bar{p} = \frac{\sigma a \sin \vartheta_1}{3 \cos \vartheta_1 (1 - \cos \vartheta_1)^2} + \frac{\sigma a}{3 \sin \vartheta_1} \left(\cos \vartheta_1 + \frac{2}{1 - \cos \vartheta_1} \right).$$

Da nun r jedenfalls nicht sehr von a verschieden ist, so kann nach (3) auch ϑ_1 nicht viel von 90^0 abweichen.

Setzt man $\vartheta_1 = 90 - \varepsilon$, so zeigt die ziffernmässige Berechnung, dass es völlig ausreicht, blos die erste Potenz von ε beizubehalten. Man erhält so aus der letzten Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{\sigma a}{3\bar{p} - 2\sigma a} \tag{6}$$

und aus (4)

$$p = \frac{2\beta}{a} + \frac{\sigma a}{3}(2 + 3\varepsilon).$$

Substituirt man hier ε aus (6), so wird

$$\bar{p} = \frac{2\beta}{a} + \frac{\sigma a}{3} \left[2 + \frac{\sigma a}{\bar{p} - \frac{2}{3}\sigma a} \right].$$

wofür man ohne weiteres setzen kann:

$$\bar{p} = \frac{2\beta}{a} + \frac{\sigma a}{3} \left[2 + \frac{\sigma a}{\bar{p}} \right].$$

Setzt man endlich zur Abkürzung $\sigma a / \bar{p} = m$ so erhält man

$$\beta = \frac{a\bar{p}}{2} \left[1 - \frac{2m}{3} - \frac{m^2}{3} \right]. \tag{7}$$

Diese Gleichung gestattet β zu berechnen, wenn das Maximum p bez. $P - Q$ beobachtet wird.

Digitized by Google

Experimentelles.

§ 11. Bei Ausführung dieser Methode war es wünschenswerth, die Anordnung so zu treffen, dass der hydrostatische Druck möglichst klein und immer bequem wieder auf denselben Werth zu bringen war. Ersteres um genauere Bestimmungen des specifischen Gewichts, letzteres um bei Wiederholung der Versuche neue Niveaumessungen zu ersparen.

Der in Fig. 5 gezeichnete Apparat genügt diesen Anforderungen.

Die Capillare wird mittels eines Korkes in das untere Ende einer weiten Glasröhre eingepasst. Am oberen Ende trägt letztere einen Schlauchansatz und einen Hals, durch welchen ein in Glasröhrchen eingeschmolzener Platindraht isolirt bis an den Boden der weiten Röhre geführt werden kann. Seitlich ist ein mit Hahn versehenes Rohr angesesetzt. Der Apparat wurde in eine weite Schale getaucht und in diese soviel Quecksilber gefüllt, dass das seitliche Rohr unter den Spiegel desselben zu liegen kam, dann so an einem Stativ befestigt, dass das obere ganz eben abgesprengte Ende der Capillare horizontal war. Ein Schlauch verband die weiten Glasröhren einerseits mit einem Aspirator, andererseits mit einem U-Rohr, welches mit Wasser gefüllt als Manometer diente. Sollte nun die Oberflächenspannung ermittelt werden, so wurde der Hahn geschlossen, durch den Aspirator der Raum über der Capillare langsam evacuirt und die im Manometer ersichtliche Druckänderung mit einem Kathetometer verfolgt. Die Druckdifferenz $P - Q$ wird dann durch die Höhendifferenz im Manometer gemessen. Wenn durch Austropfen von Quecksilber aus der Capillare das äussere Niveau geändert wurde, so konnte durch Oeffnen des Hahnes der Anfangszustand leicht wieder hergestellt und der Versuch wiederholt werden. Sollte die Capillarconstante gegen eine Flüssigkeit untersucht werden, so brauchte diese blos in das Glasrohr eingefüllt zu werden. Um den Einfluss der Polarisation auf die Capillarconstante zu beobachten, wurde das Quecksilber in der weiten Schale und durch den in die Glasröhre führenden Platindraht auch das innerhalb befindliche Quecksilber mit den Abzweigungen eines Accumulators verbunden. Schliesslich konnte natürlich auch der Temperatur-

Digitized by Google

coefficient bestimmt werden, indem man die Schale auf ein Wasserbad setzte.

Der Apparat hatte blos den Uebelstand, dass zur Füllung der Schale viel Quecksilber erforderlich war. Zur Untersuchung von Amalgamen, von welchen nur geringere Mengen zur Verfügung waren, habe ich dem Apparate eine etwas veränderte weit bequemere Form gegeben, leider erst, als schon eine Anzahl Bestimmungen mit der ersten gemacht waren. Sie ist in Fig. 6 abgebildet und wohl aus dieser unmittelbar verständlich. Zur Füllung brauchte dieser Apparat blos 30 bis 40 cm^3, wobei das weite Gefäss einen grössten Durchmesser von 6 cm hatte.

Mit der erst beschriebenen Einrichtung habe ich nun die Oberflächenspannung des Quecksilbers bestimmt. Dasselbe wurde nach Quincke's Vorschrift ziemlich sorgfältig gereinigt, indess nicht soweit, dass Wasser sich darauf ausgebreitet hätte.

Folgende Zahlen geben das Versuchsergebniss bei 20,5° C.

$H = 224{,}75,\ 224{,}40,\ 224{,}80$ Mittel: 224,65

$h = 2{,}30$

$S = 0{,}9980$ $\qquad \alpha = 45{,}89 \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}}\right]$

$s = 13{,}5449$

$a = 0{,}4867$

H bedeutet hier und im Folgenden die Höhe der Wassersäule im Manometer, S das specifische Gewicht des Wassers.

§ 12. Ferner versuchte ich diese Constante unter Anwendung einer *allseitig* scharfen Kante zu bestimmen. Diese wird mit einiger Annäherung erhalten, wenn man ein schwer schmelzbares Glasröhrchen zu einer möglichst dünnwandigen Spitze auszieht, scharf absprengt und die zwei entstehenden Ränder durch vorsichtiges Anwärmen in einen zusammenfliessen lässt. Mikroskopische Messung ergab bei der ausgewählten Spitze die Dicke des so entstehenden Ringes ziemlich gleichmässig zu 0,16 mm. Ebenso wurde durch ein Eisenröhrchen, dessen Rand möglichst scharf zugeschliffen wurde, eine allseitig scharfe Kante realisirt. Mit diesen Röhren wurde die Bestimmung in folgender Weise ausgeführt.

Durch die Platte S (Fig. 7) geht eine Mikrometerschraube, welche mit der Trommel T versehen ist. Die Trommel ist in

Digitized by Google

100 Theile getheilt, die man an dem von S aufwärts führenden Zeiger Z ablesen kann. Am unteren Ende trägt die Schraube die Fassung F mit dem kleinen Seitenrohr R. In die Fassung werden die Röhren eingekittet. Die Vorrichtung wurde an einem Stativ so befestigt, dass das Rohr vertical stand. Sodann wurde in ein darunter gestelltes Glasgefäss langsam soviel Quecksilber aus einem Trichter nachfliessen gelassen, bis das Bild des Röhrenrandes mit diesem eben zur Deckung kam. Mittels der Schraube konnte man dann das Röhrenende um eine an der Trommel abzulesende Strecke unter den Spiegel des Quecksilbers versenken.

Die Ganghöhe der Schraube war 0,514 mm, ein Trommeltheil = 0,00514. Das Rohr R war in Verbindung mit dem als Manometer dienenden U-Rohr und einem Gasometer, aus dem man durch einen gut regulirbaren Hahn die comprimirte Luft ganz allmählig in die Röhre eintreten lassen und so dort den Druck stetig bis zum Maximum steigern konnte.

Die Spitze muss dabei ziemlich tief unter den Spiegel des Quecksilbers tauchen, da sonst der maximale Druck nie erreicht wird. Vermuthlich haftet eine Luftschicht an der äusseren Wand und gestattet der Luft aus dem Inneren zu entweichen. Wenn aber das Rohr tief genug versenkt ist, wird diese Schicht vom Quecksilber durchschnitten und man erhält ganz constante, übereinstimmende Zahlen.

Dagegen gelingt es nicht die Capillarconstante des Quecksilbers gegen andere Flüssigkeiten auf diese Weise zu bestimmen. Wenn das Rohr einmal feucht geworden ist, fliesst die Flüssigkeit schon bei geringem Ueberdruck aus; weil eben die an der Aussenwand haftende Schicht vom Quecksilber nicht verdrängt wird.

Die Versuche ergaben:

Für das Glasrohr $H = 204{,}60$
bei 22° C. $S = 0{,}997828$
$h = 8{,}2240$ $\quad \alpha = 46{,}54 \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}}\right]$
$s = 13.5412$
$a = 1{,}14$

Für das Eisenrohr $H = 205{,}00$
bei 20° C. $S = 0.99826$ $\quad \alpha = 46{,}65 \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}}\right]$
$h = 8{,}2240$

Digitized by Google

Wie man sieht stimmen die gefundenen Werthe gut überein, selbst die kleine Abweichung der beiden letzten vom ersten entspricht dem Umstande, dass die gebrauchten Röhren nicht ganz streng allseitig scharfe Kanten haben, wie es die Rechnung voraussetzt.

Auch mit den Werthen, welche Hr. Magie [1]) nach einer von v. Helmholtz angegebenen Methode gefunden hat, stehen sie in guter Uebereinstimmung. Hr. Magie gibt für α die Werthe: 46,77 und 45,03.

§ 13. Die erste Bestimmung (§ 11) habe ich dann bei 85° C, wiederholt, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

$$H = 211{,}15$$
$$S = 0{,}998$$
$$h = 1{,}90$$
$$s = 13{,}3883$$
$$\alpha_{85} = 44{,}15 \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}}\right]$$

Hieraus ergibt sich der Temperaturcoefficient $\varepsilon = 0{,}00059$. Beim Abkühlen zeigt das Quecksilber wieder seine anfängliche Oberflächenspannung, jedoch erst dann, als es ganz trocken und durch zwischengeschaltete Trockenröhren vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützt war. Bei den ersten Versuchen, wo diese Vorsicht noch nicht gebraucht wurde, ergab sich eine Zunahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur, aber nach dem Abkühlen zeigte sich ein grösserer Werth als vorher. Die Beobachtung einer Zunahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur wurde früher auch von Frankenheim gemacht, nach Obigen ist dies aber wohl einer Veränderung durch Feuchtigkeit zuzuschreiben.

§ 14. Um die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung der Capillarconstanten an der gemeinsamen Oberfläche zweier Flüssigkeiten zu erproben, habe ich die Constante des Quecksilbers gegen einige Flüssigkeiten untersucht. Die Versuche sind in der im § 11 angegebenen Weise ausgeführt worden, die gefundenen Zahlen in der folgenden Tabelle enthalten.

Bei allen diesen Versuchen wurden immer dieselbe Capillare benutzt, deren Radius $a = 0{,}4867$ mm.

---

1) Magie, Wied. Ann. 25. p. 421. 1885.

Digitized by Google

	H	S	h	h'	s	s'	$\beta \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}}\right]$
Quecksilber-Benzol bei 20° C.	169,70	0,99859	0,90	11,40	13,5461	0,88	34,83
Quecksilber-Benzol bei 72° C.	141,05	0,99859	0,70	12,40	13,420	0,82	28,45
Quecksilber-Amylalk. bei 25° C.	147,95	0,997120	1,90	10,50	13,5339	0,80	26,67

NB. Bei höherer Temperatur trübte sich der Amylalkohol, ich theile daher die gefundenen Zahlen nicht mit.

Die Capillarconstante des *Quecksilbers gegen 5 Proc. Schwefelsäure* wurde bei verschiedenen Stufen der Polarisation beobachtet. Die Quecksilberkuppe wurde nur kathodisch polarisirt. Die Potentialdifferenz (in Volt) des polarisirenden Stromes ist mit V bezeichnet.

	V	H	S	h	h'	s	s'	$\beta \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}}\right]$
Versuch I bei 21° C.	0	174,10	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	32,57
	0.2	192,55	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	37,28
	0,4	204,35	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	39,92
	0,8	216,90	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	43,108
	1,0	214,80	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	42,51
Versuch II bei 20,75° C.	0	169,95	0,99815	19,50	19,50	13,5449	1,03	32,41
	0,8	211,45	0,99815	19,50	19,50	13,5449	1,03	42,49
	0,9	212,70	0,99815	19,50	19,50	13,5449	1,03	42,89
Versuch III bei 75° C.	0	163,65	0,99815	0,55	20,75	13,4125	1,004	31,63
	0,8	204,40	0,99815	0,55	20,75	13,4125	1,004	41,44
	0,9	206,40	0,99815	0,55	20,75	13,4125	1,004	41,92
	1,0	204,65	0,99815	0,55	20,75	13,4125	1,004	41,51

Das Maximum ist hiernach übereinstimmend mit den Versuchen anderer Beobachter bei etwa 0,9 Volt gelegen.

Aufallend scheint es mir, dass ein Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätsconstante fast gar nicht zu bemerken ist.

III. Theil. Beziehungen der Capillaritätsconstante zu anderen Grössen.

§ 15. Theoretische Ueberlegungen haben mich zu dem Schlusse geführt, dass zwischen der Capillaritätsconstante an der gemeinsamen Fläche zweier Flüssigkeiten und der an dieser Fläche auftretenden Potentialdifferenz eine Beziehung bestehen sollte.

Digitized by Google

Aus diesem Grunde habe ich die Capillarconstante der Amalgame einiger Metalle gegen die Lösungen ihrer Sulfate untersucht, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

	H	S	h	s[1]	s'	h'	$\beta\left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}}\right]$
Quecksilber | Quecksilbersulfat	150,60	0,9980	0,50	13,54	1,00	2,60	33,35
Kupferamalgam | Kupfersulfat	165,35	0,9980	0,15	13,54	1,20	3,25	38,12
Zinkamalgam | Zinksulfat	178,80	0,9980	−0,25	13,54	1,07	4,80	42,15

Die erwartete Beziehung fand zwar durch diese Zahlen keine quantitative Bestätigung, doch zeigt sich eine qualitative Uebereinstimmung, indem der Unterschied zweier Capillarconstanten gleichzeitig zunimmt mit der electromotorischen Kraft der aus den Amalgamen gebildeten constanten Ketten

§ 16. Wie im § 8 dargelegt wurde, ist die im § 12 beschriebene Anordnung auch mit einer einfach scharfen Kante anwendbar, wenn die Flüssigkeit mit dem Rohr einen spitzen Randwinkel bildet. Diese Einrichtung ist am leichtesten herzustellen, und da sie auf die weitaus zahlreichsten Fälle anwendbar ist, so habe ich an einigen Beispielen ihre Verwendbarkeit geprüft.

Es genügt ein an dem einen Ende eben, mit scharfen innerem Rande abgesprengtes Capillarröhrchen in die Fassung F (Fig. 7) einzukitten und im übrigen, wie oben angegeben, zu verfahren. Ein tieferes Eintauchen ist hier natürlich unnöthig, da die Flüssigkeit ohnehin in der Capillare aufsteigt. Die Formel (7) behält auch in diesem Falle ihre Geltung, nur ist $p = Q - P - h\,s$.

$Q - P$ wird wieder durch die Höhendifferenz H im Manometer gemessen. Man hat wie oben zur Berechnung der Oberflächenspannung

$$\alpha = \frac{a\,p}{2}\left[1 - \frac{2\,m}{3} - \frac{m^2}{3}\right]$$

und wird wohl in den meisten Fällen, welche hier zur Untersuchung kommen können, wegen des geringen specifischen

1) Die specifischen Gewichte der Amalgame wurden dem des Quecksilbers gleichgesetzt, was bei dem kleinen Werthe von h zulässig ist.

Digitized by Google

Gewichtes das letzte Glied vernachlässigen dürfen, insbesondere wenn recht enge Röhren angewendet werden, wodurch auch die Genauigkeit der Beobachtung grösser wird.

Die Tabelle gibt die gefundenen Zahlen. ε bezeichnet den Temperaturcoefficienten.

Der Radius der Capillare war bei diesen Versuchen $a = 0{,}530$.

		H	S	h	s	$\alpha\left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}}\right]$	ε
Wasser	I. 19° C.	32,10	0,99846	2,86	0,99846	7,64	0,0021
„	II. 20° „	38,78	0,998259	9,65	0,998259	7,63	
„	III. 70° „	35,54	0,998259	9,65	0,97794	6,83	
Amylalkohol	21° „	10,90	0,998047	1,542	0,810	2,38	0,0029
„	75° „	9,05	0,998047	1,542	0,770	2,00	
Benzol	22,5° „	13,00	0,9980715	1,542	0,880	2,995	0,0039
„	72,5° „	10,65	0,9980715	1,542	0,830	2,408	

§ 17. Was die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur betrifft, so haben wohl die diesbezüglichen Untersuchungen zumeist dahin geführt, die Oberflächenspannung als lineare Function der Temperatur darzustellen. Die mechanische Wärmetheorie gestattet nun zu beurtheilen, inwiefern eine solche Annahme begründet sei.

Setzt man in bekannter Weise[1]):

$$dQ = c\,d\vartheta + b\,dO$$
$$dA = -\alpha\,dO,$$

wo dQ und dA das Element der Wärme und der Arbeit, ϑ die absolute Temperatur, O die Oberfläche, α die Capillarconstante und c die Wärmecapacität (bei constanter Oberfläche) der Flüssigkeit bedeuten, so erhält man:

$$\frac{\partial c}{\partial O} = -\vartheta\frac{\partial^2\alpha}{\partial\vartheta^2}.$$

Wenn nun die Wärmecapacität der Flüssigkeit von der Grösse der Oberfläche unabhängig ist, so folgt hieraus:

$$\frac{\partial^2\alpha}{\partial\vartheta^2} = 0,$$

also α lineare Function von ϑ.

1) Stefan, Wied. Ann. **38.** p. 427. 1889.

Digitized by Google

Allein es ist nicht überflüssig zu bemerken, dass die meisten Untersuchungen sich auf ein verhältnissmässig enges Temperaturintervall beziehen. Würde innerhalb weiterer Grenzen ein Abweichen von der Linearität mit Sicherheit nachzuweisen sein, so würde das zu dem Schlusse nöthigen, dass der Oberfläche einer Flüssigkeit eine andere specifische Wärme zukommt, als dem Inneren, und die Wärmecapacität einer Flüssigkeit müsste die Form erhalten:

$$s\,m + \sigma\,O,$$

wo s die specifische Wärme der Masseneinheit, σ aber eine „Flächencapacität" darstellt. Wenn man bedenkt, dass die Capillarerscheinungen überhaupt zur Annahme einer vom Inneren verschiedenen Oberflächenschicht führen, so kann diese Folgerung nicht überraschen.

§ 18. Aus dem Ausdrucke, welchen Laplace für die Oberflächenspannung entwickelt hat, ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Temperaturcoefficienten und dem kubischen Ausdehnungscoefficienten einer Flüssigkeit.

Es ist:

$$\alpha = 2\,\pi\,k^2 \int_0^a r f(r)\,dr,$$

wo k die Dichte der Flüssigkeit bedeutete, α eine endliche Grösse.

Differentirt man diesen Ausdruck nach ϑ, so wird:

$$\frac{d\alpha}{d\vartheta} = 2\pi\left[2k\frac{dk}{d\vartheta}\int_0^a r f(r)\,dr + k^2\int_0^a \frac{dr}{d\vartheta}\{f(r) + r f'(r)\}dr + k^2 a f(a)\frac{da}{d\vartheta}\right].$$

Für $dr/d\vartheta$ kann man setzen νr, wo ν der „lineare Ausdehnungscoefficient" der Flüssigkeit ist, so dass $\nu = \gamma/3$, wenn γ den kubischen Ausdehnungscoefficienten bezeichnet. Man erhält dann:

$$\frac{d\alpha}{d\vartheta} = 2\,\pi\left[-5\,k^2\,\nu\int_0^a r f(r)dr + k^2\nu\int_0^a r^2 f'(r)\,dr + k^2\,a f(a)\frac{da}{d\vartheta}\right].$$

Das letzte Integral, partiell ausgeführt; gibt:

$$\left[r^3 f(r) - 2\int r f(r)\,dr\right]_0^{a_*}.$$

Digitized by Google

Da nun für $r = 0$ $f(r)$ *endlich*, für den endlichen Werth $r = a$ aber 0 wird, so erhält man:

$$\frac{1}{2\pi}\frac{d\alpha}{d\vartheta} = -\,7\,k^2 v \int_0^a r f(r)\,dr,$$

oder:

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{d\vartheta} = -\,7\,v.$$

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{d\vartheta}$$

ist aber der Temperaturcoefficient ε der Oberflächenspannung, also wird

$$\varepsilon = -\,\tfrac{7}{3}\gamma,$$

d. h. der Temperaturcoefficient der Oberflächenspannung ist 2,33 mal so gross als der Ausdehnungscoefficient einer Flüssigkeit.

Um diese Relation eingehend zu prüfen, wäre eine grössere Anzahl verlässlicher Bestimmungen der Temperaturcoefficienten erforderlich.

Die älteren Angaben über diese Grösse sind aber meist nach Methoden ermittelt, welche willkürliche Annahmen über den Randwinkel enthalten. Davon frei sind die Werthe, welche Hr. Timberg[1]) nach der Blasenmethode bestimmt hat. Auch aus den Beobachtungen, welche Hr. Jäger[2]) gemacht hat, lassen sich diese Coefficienten ermitteln, doch bedürfen die Zahlen des Hrn. Jäger einer Correctur, weil seine Annahme, dass die von ihm mit β bezeichnete Grösse eine Constante sei, keineswegs zutrifft. Es ergibt sich dies aus den hier abgeleiteten Formeln als auch aus den Angaben des Hrn. Jäger selbst. Aus seinen und den Beobachtungen Brunner's für Aether und Wasser von 20° C. berechnet nämlich Hr. Jäger $\beta = 0{,}1882$. Legt man aber der Berechnung andere Paare von Beobachtungen zu Grunde, so erhält man für β ganz andere Werthe. Zwar hat eine Aenderung in β keinen grossen Einfluss auf die Grösse von α, aber die Temperaturcoefficienten können dadurch schon erheblich verändert werden. Ich habe daher die Beobachtungen des Hrn. Jäger mit Hülfe der Formel (7) neu berechnet.

1) Timberg, Wied. Ann. **30.** p. 545. 1887.
2) Jäger, Wien. Ber. **100.** Abth. Ia.

Digitized by Google

In der folgenden Tabelle sind unter ε die Temperaturcoefficienten eingetragen, und zwar sind die von Timberg nach der Blasenmethode bestimmten mit *T*, die aus den Jäger'schen Beobachtungen berechneten mit *J* bezeichnet; die übrigen sind den hier angegebenen Beobachtungen, die Ausdehnungscoefficienten den Tafeln von Landolt und Bornstein (Berlin 1883) entnommen.

	γ	ε	$\frac{\varepsilon}{\gamma}$
Methylalkohol . . .	0,00143317	0,0036 *J*	2,5
Athylalkohol	123717	36 *T*	2,9
„	—	35 *J*	2,8
Amylalkohol	108893	29	2,7
Aether	214967	59 *T*	2,8
„	—	53 *J*	2,5
Aceton	172459	47 *J*	2,7
Chloroform	139929	44 *J*	3,1
Schwefelkohlenstoff	146809	40 *J*	2,8
Benzol	138466	43 *T*	3,2
„	—	39	2,8
Quecksilber	018077	059	3,3

Die Uebereinstimmung ist gewiss eine sehr mangelhafte, doch scheint mir das immerhin nahe Zusammentreffen des Quotienten ε/γ mit dem theoretischen Werthe für so verschiedenartige Flüssigkeiten dahin zu deuten, dass die aufgestellte Relation wohl die erste Annäherung einer thatsächlich bestehenden Beziehung sei. Ob durch Vergleich der wahren statt der mittleren Coefficienten (wie es die Rechnung verlangen würde) eine bessere Uebereinstimmung zu erzielen ist, oder ob der Unterschied zwischen dem Ausdehnungscoefficienten der Oberflächenschicht, welcher eigentlich in die Rechnung eingeht, und der Grösse, welche man experimentell als Ausdehnungscoefficienten bestimmt, die Abweichungen veranlasst, soll hier unerörtert bleiben.

An dieser Stelle sage ich Hrn. Prof. Braun meinen besten Dank für die vielseitige Anregung, welche ich von ihm erhalten habe, und die Freundlichkeit, mit welcher er mich in jeder Hinsicht gefördert hat.

Tübingen, Physik. Institut, Juli 1892.

IV. *Zur Chemie des Accumulators;* *von Mathias Cantor.*

Im 38. Bande von W. A. p. 341 hatte Hr. Streintz verschiedene Erscheinungen im Accumulator durch die Annahme erklärt, dass das Pb Wasserstoff occludirt. Er hatte diese Annahme auf die Thatsache gestützt, dass electrolytisch reducirtes Pb in Berührung mit verdünnter H_2SO_4 Wasserstoff entwickelt. Hr. Streintz war hierbei zu dem Schlusse gekommen, dass das Pb das 57fache seines Volumens Wasserstoff occludirt.

Dagegen hatte ich [1]), zu zeigen versucht, dass das Pb im Accumulator keinen H occludirt und dass dievon Hrn. Streintz beobachtete H-Entwickelung herrührt von der chemischen Action:

$$Pb + H_2SO_4 = H_2 + PbSO_4.$$

Dieser Nachweis wird von den Hrn. Neumann und Streintz [2]) angezweifelt. Es wird zwar zugegeben, dass das von mir angewandte Verfahren zu brauchbaren Resultaten hätte führen müssen, doch soll ich bei der Anwendung „einige" Fehler begangen haben. Statt solcher aber werden nur zwei Bedenken geltend gemacht, deren Bedeutungslosigkeit sofort einzusehen ist:

1. Dadurch, dass ich den Zellinhalt in eine Pipette saugte wäre die Bleikathode in Berührung mit Luft gekommen und der occludirte H verbrannt.

Durch das Aufsaugen ist aber die Kathode *natürlich nicht* mit Luft, sondern mit der über ihr befindlichen H-Atmosphäre in Berührung gekommen, welche durch die stundenlange Elektrolyse von Sauerstoff befreit war.

2. Meinen die Hrn. Neumann und Streintz, dass der Pb-Schwamm nur schwer von der aufgesaugten H_2SO_4 zu befreien ist. Nun habe ich aber gar nicht behauptet, dass das

1) Cantor, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien **99.** II. 1890.

2) Neumann u. Streintz, Wied. Ann. **46.** p. 431. 1892.

Digitized by Google

Auswaschen des Bleischwammes leicht und nur wenig Waschwasser nöthig sei, wohl aber durch meinen Controlversuch bewiesen, dass es mit jener Genauigkeit, welche eine quantitative Analyse überhaupt zulässt, geleistet werden kann. Dass es Sorgfalt und Geduld erfordert, habe ich überflüssig gehalten zu erwähnen.

Die Hrn. Neumann und Streintz finden nun nach ihrer ersten Methode „nur eine minimale“, nach ihrer zweiten Methode aber eine H-Aufnahme, welche 0,11—0,15 des Pb Volumens beträgt. Zwischen diesen Angaben und der meinen, dass *keine* Aufnahme stattfindet, wird man wohl kaum einen wesentlichen Unterschied finden und schwerlich geneigt sein, der angeblichen H-Occlusion irgend welche Bedeutung für die Chemie des Accumulators — und auf die kam es wesentlich an — zuzuschreiben.

Tübingen, Physik. Institut, Juli 1892.

Digitized by Google

V. *Ueber das Entladungspotentialgefälle; von O. Lehmann.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 8—14.)

Die genaue Messung des Entladungspotentialgefälles stösst bekanntlich auf grosse Schwierigkeiten. Um deren Ursachen kennen zu lernen, habe ich verschiedene Versuche, besonders bei verdünnten Gasen, ausgeführt, welche in Ergänzung früherer Mittheilungen [1]) über diesen Gegenstand nachfolgend kurz beschrieben werden sollen.

A. Elektrodenlose Röhren in variablem elektrischem Feld.[2])

Durch die Wand des Zimmers ist gut isolirt von dem nicht abgeleiteten Conduktor einer Influenzmaschine aus eine dünne Leitung zu einem ringsum freien kugelförmigen Conduktor geführt, in dessen Nähe, gleichfalls gut isolirt, eine evacuirte Glaskugel oder Röhre aufgestellt ist. Der Conduktor erzeugt rings um sich ein elektrisches Feld von einfacher Beschaffenheit, sodass es leicht ist das Gefälle des Potentials im Innern der Glaskugel zu berechnen. Man sollte meinen, dass sich so durch successive Steigerung der Spannung sehr bequem ermitteln liesse, bei welchem Potentialgefälle in der Glaskugel Entladung eintritt. Thatsächlich stösst man aber auf eine Reihe von Schwierigkeiten.

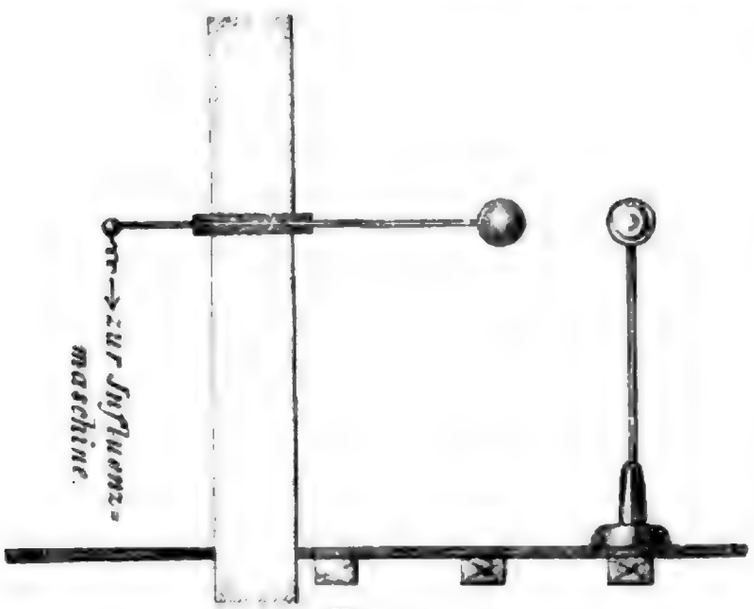


Fig. 1.

1) Zusammengestellt in: O. Lehmann, Molecularphysik, Leipzig. W. Engelmann. **2.** p. 220 u. ff., 476 u. ff. 1889.

2) O. Lehmann, Wied. Annalen. **22.** p. 333 und 341, 1884 und l. c. p. 231.

a) Die Schirmwirkung der Glashülle.

Benutzt man eine Vacuumröhre ohne weitere Vorbereitung und bringt die dem Conduktor abgewandte Seite mit einem Elektroskop in Verbindung, so zeigt dieses bei stetig zunehmender Spannung auf dem Conduktor stetig wachsende Ausschläge und zwar grössere als bei Abwesenheit des Rohres. Dieses bleibt stets dunkel. Obschon nun gewisse Erscheinungen darauf schliessen lassen, dass auch eine völlig dunkle, convective Entladung oder Strömung in Gasen möglich sei, so ist doch der wahre Grund der hier vorliegenden Influenz allein die Leitungsfähigkeit der auf der Oberfläche des Glases condensirten Wasserhaut, welche, wenigstens bei langsamer Potentialänderung, vollkommene Schirmwirkung auf das Innere ausübt. Bei rascher Entladung des Conduktors leuchtet allerdings trotz der Wasserhaut das Rohr hell auf, allein, dann erweisen sich selbst dickere Wasserschichten, Glycerin. Oel u. s. w. als unfähig zur Ausübung der Schirmwirkung und das Rohr leuchtet, wie ich schon früher erwähnte,[1]) selbst dann noch (wenigstens da, wo der isolirende Stiel angekittet ist), wenn es ganz und gar in ein Glasgefäss mit Wasser eingetaucht wird.

b) Die Influenz in der Glashülle.

Beseitigt man die Wasserhaut durch sorgfältiges Abwaschen und Trocknen und verhindert ihre Neubildung durch Lackiren der Röhre mit Dammarlack[2]) in der Wärme, so zeigt sich die vorige Wirkung auf das Elektroskop nicht mehr. Lässt man aber das Rohr einige Zeit in angemessener Entfernung vom Conduktor stehen, währenddem die Spannung constant erhalten wird, so leuchtet das Rohr, anscheinend ohne Veranlassung, plötzlich auf und gibt an dem Elektroskop einen entsprechenden Ausschlag. Das verspätete Eintreten der Entladung erklärt sich durch Influenz im Innern der nicht absolut isolirenden Glaswand, wodurch auf der Aussenseite gegenüber dem Conduktor entgegengesetzte Influenzelektricität

1) Wied. Ann. l. c. p. 342.

2) Schellacklösung ist ihres Wassergehaltes wegen wenig geeignet zum Lackiren gläserner isolirender Stützen etc.

Digitized by Google

angehäuft wird, welche schliesslich unter Bildung eines kleinen elektrischen Büschels entweicht, somit die gebundene Elektricität im Innern frei gibt, dadurch momentane Erhöhung der Spannung erzeugt, und so die Entladung auslöst.

Besonders auffällig zeigte sich diese Leitung durch die Glaswand bei einer 3,1 m langen, 43 mm weiten in der Mitte verengten Röhre mit äusseren Belegungen, als dieselbe direct mit den Polen einer Batterie von 1060 kleinen Accumulatoren [1]) verbunden wurde. Sie leuchtete in regelmässigen, etwa eine Secunde dauernden Intervallen hell auf, wobei sich der Uebergang der äusseren Influenzelektricität auf die nur lose aufliegenden Stanniolbelegungen jeweils durch ein lautes knackendes Geräusch bemerklich machte.

Aus gleichem Grunde beobachtete man beim dauernden Kurzschliessen der Belege des *geladenen* Vacuumrohres je nach den Umständen mehr oder minder lang anhaltendes pulsirendes Nachleuchten, indem ganz wie bei einer entladenen Leydener Flasche der sogenannte Rückstand nach und nach zum Vorschein kam.[2] Es genügt sogar schon eine isolirte, evacuirte Glaskugel an einen geladenen Conduktor zu bringen und dann die geladene Stelle mit der Hand zu berühren, um Nachleuchten zu erhalten. Selbst ohne alle Berührung tritt letzteres bis zu gewissem Grade ein, vermuthlich in Folge Zerstreuung der Elektricität durch die isolirenden Stützen.

Da alles Glas mehr oder weniger leitet, dürfte sich diese Schwierigkeit hinsichtlich der Bestimmung des Entladungsgefälles nicht beseitigen lassen, man ist also darauf angewiesen bei *sinkender* Spannung zu beobachten, da sich nur dann die Potentialänderung so rasch vollziehen lässt, dass die langsame Influenz im Glase ausser Betracht kommt.

c) Das Versagen der Röhren.

Wie ich schon früher bemerkte [3]) und wie auch verschiedene neuere Arbeiten von J. J. Thomson, Voller, E. Wiedemann und Ebert u. A. gezeigt haben, versagen neu hergestellte Röhren zuweilen völlig und es ist nöthig, um sie

1) Von Prof. H. Hertz zur Zeit seiner hiesigen Versuche construirt.
2) l. c. p. 341.
3) l. c. p. 341.

Digitized by Google

überhaupt zum Leuchten zu bringen, zunächst übermässig starke Spannungen darauf einwirken zu lassen. Der Grund dieses sonderbaren Verhaltens ist noch nicht aufgeklärt und ist vielleicht in chemischer Veränderung des Gasinhalts durch die Entladungen zu suchen.

d) Büschelentladungen am Conduktor.

Ist der Conduktor nicht genügend gross und gut gewölbt, so zeigen sich auf demselben elektrischen Wind aussendende Lichtpinsel, welche die Oberfläche der Glaskugel elektrisch machen und dadurch selbstverständlich die ganze Vertheilung der Potentialwerthe im Felde ändern. Einsetzen des ganzen Apparates in Oel beseitigt diese Störungen nicht, da im Oel convektive Entladungen eintreten, welche ähnlich wirken wie die Büschelentladungen in Luft und weil überdies der nicht unerheblichen Leitungsfähigkeit des Oels halber die ganze Oberfläche desselben ungleichmässig elektrisch wird.

Bedeckt man die Oberfläche des Conduktors mit einer isolirenden Schicht, so kann die Wirkung dadurch gestört werden, dass sich auf deren Aussenseite entgegengesetzte Influenzelektricität hinzieht, welche die Wirkung der Ladung des Conduktors mehr oder weniger compensirt.

e) Messung hoher Spannungen.

Um einigermaassen gleichförmiges Gefälle in der Glaskugel zu erhalten, ist es nöthig verhältnissmässig grosse Entfernungen und entsprechend hohe Spannungen in Anwendung zu bringen. Die im Handel zu beziehenden geaichten Elektrometer (z. B. von F. Braun) gestatten nun nur Messungen bis zu 10 000 Volt, aus den Schlagweiten kann man (z. B. nach der Tabelle von Freyberg) nur bis etwa 30 000 Volt einigermaassen sichere Schätzungen vornehmen, die hier anzuwendenden Spannungen sind aber wesentlich grösser. Ich glaube, dass sich die Schwierigkeit durch Anwendung zweier Elektrometer beseitigen liesse. Man lade den Conduktor unter Zuhülfenahme eines Elektrometers auf 10 000 Volt, wobei zur Stromzuleitung, um die Stromschwankungen der Maschine auszugleichen, zweckmässig Wassercapillaren verwendet werden, eventuell ausserdem eine Batterie Leydener Flaschen. Nun

Digitized by Google

bringe man ein zweites Elektrometer in solche Entfernung vom Conduktor, dass es gerade 1000 Volt zeigt. Wie nun auch der Conduktor geladen werden mag, es wird das zweite Elektrometer, wenn es nur in gleicher Lage stehen bleibt, stets den zehnten Theil der Spannung des Conduktors zeigen, man wird also damit, wenn es auf 10 000 Volt geaicht ist, noch 100 000 Volt messen können u. s. w.

f) Wirkungen der Selbstinduktion.

Bereits Jaumann hat darauf hingewiesen, dass nicht allein das statische Potentialgefälle, sondern auch Schwankungen des Potentials für den Eintritt einer Entladung maassgebend sind, speciell Schwankungen, welche durch kleine Funken erzeugt werden. Eine Vorausberechnung dieser Schwankungen ist nicht möglich, weil dabei die durch den Funken veranlasste Selbstinduktion in Betracht kommt, die selbst wieder durch die unmessbare eminent kurze Dauer des Funkens bedingt wird.

Hierdurch werden auch alle Bestimmungen bei *plötzlicher* Entladung des Conduktors illusorisch gemacht, insofern hierbei nicht nur abnorm grosse uncontrollirbare Schwankungen des Potentials durch Selbstinduktion, sondern geradezu oscillirende Entladungen hervorgerufen werden können, namentlich wenn der Conduktor mit Condensatoren verbunden ist. Durch Verwendung niederer Spannung, nämlich durch Anschliessen eines Vacuumrohres mit äusseren Elektroden an die Pole der erwähnten vielplattigen Accumulatorenbatterie unter Zwischenschaltung eines rotirenden Commutators, welcher gestattete in rascher Folge die Belege mit den Polen der Batterie und dann unter sich zu verbinden, konnte die Wirkung der Selbstinduktion durch Verminderung der Ladung sehr vermindert werden, ohne das Leuchten zu hindern, ob indessen die am Commutator auftretenden Fünkchen nicht immerhin noch beachtenswerthe Potentialschwankungen erzeugten, erscheint fraglich.

Wie man sieht, bietet diese erste Methode zur Bestimmung des Entladungspotentialgefälles nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn die Potentialänderungen durch Entladung eines Conduktors mit geringer Ladung vorgenommen werden und zwar

Digitized by Google

unter Einschaltung eines Widerstandes, welcher ausreicht die Wirkungen der Selbstinduktion zu beseitigen, ohne aber die Entladung so sehr zu verzögern, dass die Leitungsfähigkeit der Glashülle von Einfluss würde.

B. Aenderung der Lage elektrodenloser Vacuumröhren.

Einfacher gestalten sich anscheinend die Verhältnisse, wenn nicht das Feld, sondern die Lage des Vacuumrohres geändert wird. Man kann das plötzliche Aufleuchten schon beobachten bei rascher Annäherung einer evacuirten Röhre an einen geriebenen Glasstab oder umgekehrt.

Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurde das elektrische Feld durch zwei an Seidenschnüren hängende plattenförmige Conduktoren (Drahtgitter) von 2 m Durchmesser erzeugt, welche unter Zwischenschaltung von Flüssigkeitsrheostaten mit den Conduktoren einer in einem entfernten Raume stehenden, durch einen Elektromotor in gleichförmiger Drehung gehaltenen Influenzmaschine in Verbindung gesetzt waren. Mitten zwischen den Platten konnte ein ca. 80 cm langes evacuirtes Uranglasrohr durch eine lange Axe aus trockenem Holz auf zwei hohen Holzlagern in einer Ebene senkrecht zu den Platten in rasche Umdrehung gesetzt worden. War das Rohr zunächst senkrecht und wurde nun in geneigte Lage gedreht, so leuchtete es, wie erwartet, in bestimmter Richtung plötzlich auf, dann bei Fortsetzung der Drehung abermals und so noch mehrmals bis die zur ersten Leuchtstellung symmetrische Lage erreicht war. Der Anblick des rasch rotirenden Rohres war somit im Dunkeln der in Fig. 9 dargestellte. Durch Abmessung des dunkeln Winkels hätte sich leicht ermitteln lassen, welcher Bruchtheil des Potentialgefälles zwischen den Platten gerade noch ausreichend war die Entladung hervorzurufen; indess ergab sich abermals eine erhebliche Schwierigkeit, insofern die Bewegung eines einzelnen langen Rohres eine erhebliche Störung des elektrischen Feldes hervorbringen musste. Es wurden desshalb zahlreiche (40) Vacuumröhren von nur 10 cm Länge radial in gleichen Abständen auf einem isolirenden Ring von 40 cm Durchmesser, von gefirnisster Pappe, befestigt und dieser zwischen den auf 0.6 m genäherten elektrischen Drahtgittern in rasche Um-

Digitized by Google

drehung gebracht. Die sich darbietende Lichterscheinung hatte beim Drehen im einen oder andern Sinne die in den Figg. 9 und 10 dargestellte Form. Man erkennt, dass die Röhren beim Annähern an die Platten, sobald sie 40° gegen die Horizontale geneigt sind, aufleuchten in Folge Scheidung der Electricitäten, dass dieses Leuchten sogar noch 10° über die Horizontalstellung hinaus, wo eigentlich das Maximum des Potentialgefälles erreicht wäre, andauert, dass dann am äussersten Ende der Rückschlag beginnt, indess mit wesentlich schwächerer Lichterregung und nach Erreichung eines Maximums bei etwa 90° Drehung, wobei aber das Licht nur die halbe Röhre erfüllt, schliesslich bei etwa 120° wieder aufhört. Der Rückschlag dauert also wesentlich länger als die Scheidung, welche sich nur auf einen Winkel von 50° erstreckt und es erklärt sich daher auch die geringere Lichtintensität.

Immerhin ist aus der Form der Lichtfiguren ersichtlich, dass auch bei dieser Anordnung die Störungen durch die Glashülle, in welche das verdünnte Gas eingeschlossen ist, noch sehr beträchtliche sind, höchstwahrscheinlich besonders in Folge directen Uebergangs durch Büschelentladungen an den den Drahtgittern zugewandten Enden der Röhren und mangelhafter Isolation des Holzgestells.

Um die Büschelentladungen zu hindern, wurde eine Röhre mit einer weiteren Glashülle umgeben und der Zwischenraum mit Oel ausgefüllt. Die Wirkungen blieben jetzt ganz aus, sodass es fast schien, als ob überhaupt nur die Büschelentladungen Ursache der Erscheinung seien. Wurde aber ein Conductor in eine grössere Oelmasse versenkt und demselben die Vacuumröhre im Oel genähert oder entfernt, so traten die Lichterscheinungen wieder ein, wurden aber gestört durch gleichmässig pulsirendes Leuchten in Folge des schon unter A) d) erwähnten Durchgangs der Electricität durch das Oel.

Die Büschelentladungen sind also wohl nicht die Ursache, sondern die Folge der Scheidung der Electricitäten im Innern der Vacuumröhre und es scheint nicht unmöglich, durch Verwendung sehr gut isolirender und gut isolirter dünnwandiger Röhren, sowie grosser Drehungsgeschwindigkeit einigermaassen zutreffende Werthe des Entladungsgefälles zu erhalten.

Bei den von mir angewandten Drehungsgeschwindigkeiten

Digitized by Google

— die Axe, auf welcher der Ring befestigt war, wurde direct mittelst einer Kurbel von Hand gedreht — zeigte sich keine merkliche Abhängigkeit der in der Figur angegebenen Winkel (10° und 40°) zwischen Horizontalrichtung und Lichtgrenzen von der Umdrehungszahl.

C. Electrodynamische Induktion in electrodenlosen Vacuumröhren.

Befindet sich ein Vacuumrohr ohne Elektroden in einem *magnetischen* Felde und wird dessen Intensität plötzlich geändert, so sollten, sobald die inducirte elektromotorische Kraft gleich dem Entladungspotentialgefälle wird, Lichterscheinungen in Folge von Induktionsströmen in der Röhre auftreten. Ebenso wenn die Röhre rasch in ein Magnetfeld hineingebracht oder daraus entfernt wird. Schon Hittorf glaubte solches Leuchten durch elektrodynamische Induktion beobachtet zu haben, neuerdings auch J. J. Thomson. Auch eigene Versuche schienen mir die Möglichkeit der Erzeugung von Magnetinduktionsströmen in Vacuumröhren zu bestätigen [1]), eine genauere Prüfung ergab indessen nunmehr das Gegentheil.

Die Enden einer grossen Spirale aus 7 mm starkem Kupferdraht (Fig. 11), welche in 8 Windungen von 1,7 m. Durchmesser um ein Holzgerüst gelegt war, wurden mit den äusseren Belegungen zweier grosser Leydener Flaschen verbunden, deren innere Belege mit den Conduktoren der früher beschriebenen grossen Influenzmaschine verbunden waren. Beim Ueberschlagen von Funken zwischen den Conduktoren entstanden in der Spirale starke elektrische Schwingungen, welche in einem hineingebrachten, zu einem Ring von ca. 1,5 m Durchmesser zusammengebogenen Eisendraht so kräftige Induktion bewirkten, dass beim Nähern der Enden lebhaftes Funkensprühen und Verschweissen derselben eintrat, sodass einige Gewalt dazu gehörte, sie wieder auseinanderzureissen. Eine inducirte Spirale von drei Windungen gab bereits centimeterlange Funken.

Wurde nun statt dieses inducirten Drahtes ein ringförmig in sich zurücklaufendes Vacuumrohr von 1,5 m Ring-Durchmesser in die Spirale gebracht, sodass die Zahl der eingeschlossenen

1) O. Lehmann, Wied. An. **44.** p. 652, 1891.

magnetischen Kraftlinien ein Maximum war, so blieb dieselbe vollständig dunkel. Sie leuchtete dagegen hell auf an den beiden der Spirale nächsten Stellen, wenn sie aus dieser parallelen Stellung herausgedreht wurde und erlangte den grössten Glanz bei einer Drehung um 90°, also in einer Lage, in welcher die elektrodynamische Induktion verschwindend klein sein musste. Es ist demnach anzunehmen, dass die Lichterscheinung lediglich bedingt wird durch die elektrostatische Wirkung der auf der ersten und letzten Windung der inducirenden Spirale angehäuften Elektricitäten, deren Menge und Vorzeichen sich entsprechend den Oscillationen mit grosser Schnelligkeit ändert.

Die früher mitgetheilten Versuche mit einer aus mehreren Windungen bestehenden, in sich zurücklaufenden Vacuumröhre dürften sich ebenso erklären durch die Anhäufung der Electricitäten am Anfange und Ende des inducirenden Drahtes.

Wenn somit auch theoretisch kein Grund ersichtlich ist, weshalb nicht auch durch Veränderung eines Magnetfeldes leuchtende Induction in Vacuumröhren erzeugt werden sollte, so scheint es nach dem Angeführten doch, dass die uns zu Gebote stehenden Hülfsmittel keine hinreichend schnelle Aenderung des Magnetfeldes gestatten, um wirklich das Entladungspotentialgefälle, selbst in sehr verdünntem Gas, zu erreichen.

D. Entladung zwischen Electroden.

Bei der gewöhnlichen Methode der Bestimmung des Entladungspotentialgefälles durch Messung der Potentialdifferenz zweier bis auf Schlagweite genäherten Electroden werden Ungenauigkeiten bedingt durch der Funkenentladung vorhergehende Büschelentladungen, durch die Veränderung des Gases durch den Funken selbst (Verdampfung und Zerstäubung des Metalles der Electroden) und durch Uebergangswiderstände an den Metalloberflächen.

Verbindet man die Pole der obenerwähnten Accumulatorenbatterie von 1060 Elementen durch lange, enge, mit Wasser gefüllte Capillarröhren mit den Spitzen eines Funkenmikrometers, so gehen bei Annäherung derselben auf etwa 1 mm sehr dünne, blassweisse, fadenförmige Funken über, in um so grösseren zeitlichen Zwischenräumen, je grösser der Wider-

Digitized by Google

stand der Wassercapillaren. Man erkennt leicht, dass dieser Entladungsvorgang analog der Entladung einer Maassflasche sich aus zwei völlig getrennt verlaufenden Processen zusammensetzt. Der eine besteht in der Entstehung des Ladestromes der Electroden und der entsprechenden dielectrischen Verschiebung in dem umgebenden Medium (Taf. VI, Fig. 12), der zweite in der (durch punktirte Pfeile angedeuteten) eigentlichen Entladung, wobei die erst entstandene dielectrische Verschiebung wieder rückgängig wird.[1]) Der zweite Stromkreis umfasst im gegebenen Falle fast nur die Electroden selbst, die Entladungsbahn und die dielectrische Verschiebung in der Nähe derselben, da der Widerstand der Zuleitungen zu gross ist, als dass während der Dauer der Entladung von entfernteren Stellen der Zuleitung Electricität zu den Electroden hinströmen könnte. Vielleicht wäre es möglich, dies direct durch Inductionswirkungen in der Nähe der Electroden nachzuweisen, da der langsam verlaufende Ladungsstrom solche nicht auszuüben vermag.[2])

Wählt man Zuleitungen von geringerem Widerstande, so folgen die Funken rascher aufeinander ohne Aenderung des Aussehens, wenn nicht die Folge so rasch ist, dass sich das Gas erhitzt. Erhöht man die Capacität der Electroden durch Anhängen von Leydener Flaschen, so wird die Funkenfolge langsamer, dagegen erscheinen die Funken selbst dicker und glänzender, ganz wie bei Anwendung einer Electrisirmaschine. Wird der Widerstand der Zuleitungen so klein, dass die beim Uebergang eines Funkens entstandene Wärme beim Auftreten des nächsten noch nicht verschwunden ist, so werden die Funken blassröthlich, wie bei einer Influenzmaschine ohne Flaschen und gehen schliesslich in Streifenentladung[3]) über, wobei sich der negative Pol mit blauem Glimmlicht bedeckt, während sich an den positiven ein rother Lichtpinsel ansetzt.

---

1) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. **22.** Taf. III, Fig. 1. 2. 1884.

2) Bei früheren Versuchen mit der grossen Influenzmaschine und metallischen Zuleitungen fand ich merkwürdigerweise bei etwa 10 cm langen Funken umgekehrt in der Nähe der Funken bei Annäherung eines ringförmig (15 cm Ringdurchmesser) zusammengebogenen Drahtes keine Induction, wohl aber längs der Zuleitungen.

3) Vgl. Molecularphysik **2.** p. 291.

Digitized by Google

Weitere Verminderung des Widerstandes bringt die Kathode zum Glühen, während der positive Pol dunkel bleibt und Glimmen und Büschellicht fast verschwinden.

Schaltet man nun grosse Condensatoren an die Electroden an, so verzweigt sich die Entladung in Streifenentladung und Funken, welche von der Spitze der Anode ausgehen, neben dem glühenden Theile der Kathode hergehen und an der Grenze desselben endigen (Taf. VI, Fig. 13).

Bläst man auf die Entladung, so geht die Streifenentladung plötzlich in Büschelentladung[1]) über, wobei umgekehrt die positive Electrode sich mit Glimmlicht umhüllt und erglüht, während die negative dunkel wird. Wieder überspringen die daneben auftretenden Funken das glühende Metall und die Erscheinung gestaltet sich also wie Fig. 14.

Auch nach Aufhören des Luftstromes bleibt die Büschelentladung noch kurze Zeit bestehen, geht aber dann wieder in die ursprüngliche Entladungsform über. Dieser rasche Wechsel von Büschel- und Streifenentladung, welcher sich auch unter anderen Verhältnissen beobachten lässt[2]), zeigt deutlich, dass die Verschiedenheit der positiven und negativen Seite der Entladung nur durch Ursachen bedingt ist, welche durch die Entladung selbst hervorgerufen werden, da eine geringe Luftströmung ausreicht, das Umkippen des Vorganges aus dem Zustande, in welchem die negative Electrode erglüht, in den anderen, in welchem die positive erglüht, herbeizuführen.

Bei Anwendung von Platinelectroden lässt sich die Erscheinung nur schwierig beobachten, da solche zu leicht abschmelzen, dagegen sehr gut bei Graphitstiften. Noch weitere Veränderung des Widerstandes bedingt, dass die alternirend auftretenden Funken ganz verschwinden und nur noch die Büschelentladung mit glühender Anode — *der Lichtbogen* — übrigbleibt.[3])

Bläst man kräftig auf diesen Lichtbogen, so verwandelt er sich in einen rauschenden Funkenstrom, welcher genau so aussieht, wie der Funkenstrom einer Influenzmaschine unter

1) Vgl. l. c. p 290. Hier war nur positives Glimmlicht sichtbar.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. **11.** p. 696. 1880.

3) Die Ausführungen in Molecularphysik **2.** p. 261, wonach der Lichtbogen eine Art Funkenentladung sein sollte, ist hiernach zu corrigiren.

Digitized by Google

gleichen Verhältnissen. Dieses Verhalten dürfte durchaus analog sein demjenigen eines gewöhnlichen Lichtbogens beim Wegblasen desselben durch Annäherung eines Magneten. Derselbe wird dann zischend, ebenso wie unter gewöhnlichen Umständen, bei zu grosser Verminderung des Widerstandes (Wegnahme des sogenannten Beruhigungswiderstandes). Das *Zischen des Lichtbogens* wäre demnach so zu erklären, dass bei allzugrosser Stromstärke neben der Büschelentladung (dem eigentlichen Lichtbogen) Funkenentladungen auftreten, welche den glühenden Theil der Kohlenspitzen umgehen.

Was nun den Mechanismus dieser Entladungsformen, welche bei weitergehender Verminderung des Widerstandes in den Zuleitungen zu den Electroden auftreten, anbelangt, so existiren darüber zwei grundsätzlich verschiedene Ansichten. Nach der einen (zur Zeit meist angenommenen) wird bei genügender Verminderung des Widerstandes die Entladung continuirlich, insbesondere wären die obenerwähnte Streifenentladung, welche besonders schön in Geissler'schen Röhren auftritt, sowie die Büschelentladung in der Form des Lichtbogens continuirliche Ströme, insofern durch den Entladungsprocess nicht mehr Electricität von den Electroden verschwindet, als in derselben Zeit zuströmt; nach der anderen Ansicht, welche ich in meiner Abhandlung über electrische Entladungen vertreten habe[1]), ist die Entladung *stets intermittirend* und muss es sein, weil die *Entladung in Gas rascher stattfindet, als die Strömung selbst in dem bestleitenden Metalle*, sodass unter keinen Umständen der Zufluss den auf den Electroden im Moment der Entladung entstandenen Mangel sofort decken kann. Dass von diesen Intermittenzen im Schliessungskreise, wie namentlich Hertz nachgewiesen hat, nichts wahrnehmbar ist, erklärt sich dadurch, dass die Entladung, wie oben gezeigt, einem besonderen Stromkreise angehört, der sich nicht weit über die Electroden hinaus erstreckt.

Sehr zu Gunsten dieser Ansicht scheinen mir die neuesten Forschungen von Hertz zu sprechen, aus welchen hervorgeht, dass der Entladungsprocess sich mit ungemein grosser Geschwindigkeit vollzieht, denn nur so lassen sich die beobachteten kräftigen Inductionswirkungen der Funken erklären.

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **22.** p. 343 u. 344. 1884.

Digitized by Google

Die Zahl der Pulsationen einer Streifen- oder Büschelentladung pro Secunde muss enorm gross sein, die Amplitude der Wellen, welche von ihnen ausgehen, dagegen sehr klein. kleiner als das Entladungsgefälle in verdünnten Gasen, da ein Lichtbogen oder die Lichtsäulen in Geissler'schen Röhren nicht wie intermittirende Funkenströme angenäherte Vacuumröhren zum Leuchten bringen können. Der Grund dafür ist zu suchen in der physikalischen und chemischen Aenderung der Natur des Gases infolge des Durchganges der Entladung. welche das Entladungspotentialgefälle auf einen ungemein kleinen Werth herabdrückt, wie er z. B. in dem geringen Werthe der Spannungsdifferenz zwischen den Kohlenspitzen einer electrischen Bogenlampe zum Ausdruck kommt. Diese Aenderung der Beschaffenheit des Gases muss bei Bestimmungen des Entladungspotentialgefälles unter Anwendung von Electroden berücksichtigt werden. Man muss durch Blasen das veränderte Gas zwischen den Electroden beständig entfernen, den Widerstand der Zuleitungen und die Capacität der Electroden möglichst gross nehmen. Die Natur der Electricitätsquelle — ob Accumulator oder Influenzmaschine — dürfte dann von nebensächlicher Bedeutung sein. Mathematisch genommen lässt sich ein pulsirender Strom als Superposition eines constanten nnd und eines oscillirenden Stromes auffassen. In diesem Sinne und in Berücksichtigung des Umstandes, dass die Pulsationen auch von Selbstinduction begleitet sein werden. kann man wohl auch von Oscillationen bei der scheinbar continuirlichen Entladung sprechen, wie sie Jaumann und E. Wiedemann und Ebert annehmen.

Das sogenannte Kathodengefälle bei der gewöhnlichen Entladung in Geissler'schen Röhren (Streifenentladung), sowie das entsprechende Gefälle an der Anode beim Lichtbogen (Büschelentladung) dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei niederer Temperatur (vielleicht aus den in meinen früheren Abhandlungen erörterten Gründen) die Entladung an der Kathode beginnt und sich im wesentlichen innerhalb des von Glimmlicht erfüllten Raumes vollzieht, worauf dann die electrischen Lufttheilchen sich in den Raum ausbreiten, während bei sehr hoher Temperatur dieselben Umstände den Eintritt der Entladung an der Anode begünstigen, sodass nun im wesent-

Digitized by Google

lichen Entladung zwischen dieser Electrode und der sie umgebenden Luftschicht stattfindet. Ganz wie bei der gewöhnlichen Büschelentladung der Electrisirmaschine bewirkt die durch den Büschel electrisirte Luft an der anderen Electrode, da sie an grosser Fläche und fast energielos mit dieser in Berührung kommt, weder intensive Lichterscheinung noch raschen Potentialabfall, wie ja z. B. im Falle der Electrolyse ausserordentlich viel grössere Electricitätsmengen in die Electroden ohne eine Spur von Lichtentwickelung eintreten.

Das sogenannte *Kathoden-* und *Anodengefälle* (pro Längeneinheit berechnet) wäre hiernach als das eigentliche Entladungspotentialgefälle für heisses, dissociirtes und eventuell durch Beimischung von Metall- und Kohledämpfen verunreinigtes Gas zu betrachten.

Entwickelung von Licht und Wärme findet im wesentlichen nur im negativen oder positiven Glimmlicht statt und ebenso steigt nur die Temperatur der von solchem Glimmlicht bedeckten Electrode, weil hauptsächlich nur in diesem Raume disruptive Entladung stattfindet, welche verhältnissmässig viel electrische Energie absorbirt, während die convective Zerstreuung der durch die Entladung electrisch gemachten Luft, weil sie relativ langsam und unter geringem Spannungsabfall stattfindet, auch entsprechend geringen Energieverbrauch bedingt. Ebenso vermag das nach erfolgter Hauptentladung im Glimmlicht auftretende Büschellicht, welches einen secundären Entladungsprocess darstellt, verhältnissmässig nur wenig Wärme zu entwickeln.

Karlsruhe, 11. August 1892.

Digitized by Google

VI. *Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur; von Karl Scheel.*

Die Ausdehnung des Wassers ist seither nach zwei Methoden bestimmt worden.

Nach der ersten Methode, welche als die der Wägung bezeichnet werden kann, wird ein Körper, Glas oder Metall, von bekannter Ausdehnung zunächst in der Luft, dann in Wasser von verschiedener Temperatur gewogen. Aus dem jedesmaligen Gewichtsverlust im Wasser gegenüber dem Gewichte im Vacuum lässt sich die Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen im Verhältniss etwa zur Dichte bei 4° C. und daraus die Volumsänderung des Wassers mit der Temperatur ableiten. Nach dieser Methode ist eine ganze Reihe von älteren Untersuchungen, insbesondere von Hallström[1]), Stampfer[2]), Hagen[3]) und Matthiessen[4]) angestellt worden.

Auch nach der zweiten, der dilatometrischen Methode vorgenommene Bestimmungen liegen in grösserer Zahl vor. Diese Methode besteht darin, dass das Wasser in thermometerähnliche Glasgefässe, für welche Kopp den Ausdruck „Dilatometer" eingeführt hat, eingeschlossen, und nun seine scheinbare Ausdehnung in diesem Gefässe bestimmt wird. Kennt man die kubische Ausdehnung des betreffenden Glases, so lässt sich hieraus die absolute Ausdehnung des Wassers ableiten. Dieser Methode bedienten sich schon früher Des-

1) Hallström, Pogg. Ann. **1.** p. 149 und **34.** p. 220.

2) Stampfer, Pogg. Ann. **21.** p. 75.

3) Hagen, Abhandlungen der kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. 1855.

4) Matthiessen, Pogg. Ann. **128.** p. 512.

Digitized by Google

pretz[1]), Muncke[2]), Pierre[3]), Kopp[4]), Plücker und Geisler[5]), Jolly[6]) und Rosetti.[7])

Aber nicht nur die nach verschiedenen Methoden gefundenen Werthe für die Ausdehnung des Wassers, sondern auch die Resultate einer und derselben Methode weichen bedeutend von einander ab.

Die Gründe für diese mangelhafte Uebereinstimmung sind mannigfacher Art. So können die Konstanten der benutzten Hülfsapparate, z. B. bei der Wägungsmethode die Ausdehnung des Wägungskörpers, oder bei der dilatometrischen Methode die Ausdehnung des Glases falsch angenommen sein. Die hiervon herrührenden Fehlerquellen können aber nachträglich, sobald entweder die Hülfsapparate selbst noch vorhanden sind, oder doch genauere Angaben über dieselben gemacht sind, eliminirt werden.

Auf solche Weise die Beobachtungen zu verbessern und aus den Resultaten mehrerer Forscher gute Mittelwerthe für die Praxis abzuleiten, ist zunächst von Miller[8]) versucht worden. Er entscheidet sich nach sorgfältiger Diskussion der vorliegenden Werthe für die Beobachtungen von Despretz, Pierre und Kopp. Die von Miller abgeleiteten Werthe sind vielfach im Gebrauch. U. a. rechnete hiernach bisher ausschliesslich die kais. Normal-Aichungscommission, nachdem Hr. Förster im Metronomischen Beitrag Nr. 1, 1870, p. 2 nachgewiesen hatte, dass man auch unter Zuhülfenahme der inzwischen von Hagen, Jolly, Matthiessen und Rosetti für die Ausdehnung des Wassers abgeleiteten Resultate keine besseren als die Miller'schen Werthe finden könnte.

Fast gleichzeitig mit dem Erscheinen des Metronomischen

---

1) Despretz, Ann. de chim. et de phys. **70.** p. 5.

2) Muncke, Gehler's Phys. Wörterbuch. II. Aufl. **2.** Art. Dichtigkeit. — **10.** Art. Wärme, Ausdehnung p. 912.

3) Pierre, Ann. de chim. et de phys. **3.** Ser. 15. p. 325.

4) Kopp, Pogg. Ann. **72.** p. 1.

5) Plücker u. Geisler, Pogg. Ann. **86.** p. 238.

6) Jolly, Monatsberichte der Münchener Acad. 1864. p. 141.

7) Rosetti, Atti dell' Instituto Veneto **12** u. **13.** — Pogg. Ann. Erg.-Bd. **5.** p. 258.

8) Miller, Phil. Trans. **146.** p. 788.

Digitized by Google

Beitrags Nr. 1 hat auch J. Herr[1]) die Resultate über die Ausdehnung des Wassers discutirt, doch beschränkt er sich auf die Werthe von Hallström, Muncke, Stampfer, Kopp und Pierre. Das grosse Verdienst Herr's hierbei ist, dass er die Beobachtung von Pierre, welche ohne Zweifel den besten angehören, neu berechnet und kritisch behandelt hat. Während Frankenheim[2]) die Resultate Pierre's nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete, aber mit einer von ihm selbst zwar als unrichtig, aber als für die Rechnung bequemer hingestellten Gewichtsvertheilung, welche der Gleichung

$$\frac{V_t - V_0}{V_0 . t} = A + Bt + Ct^2$$

entspricht, legt Herr die Formel zu Grunde

$$V_t = V_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3).$$

Aus den Werthen von Muncke, Stampfer, Kopp und Pierre unter Ausschluss von Hallström bildet Herr dann die mittlere Interpolationsformel für die Ausdehnung des Wassers:

$$V_t = V_0 (1 - 0{,}000\,059\,846\,5\,t + 0{,}000\,007\,886\,85\,t^2 - 0{,}000\,000\,043\,043\,t^3).$$

Auf Grund dieser Formel hat später Broch für die Bedürfnisse des internationalen Bureaus im I. Bande der Travaux et Mémoires eine von 0,1° zu 0,1° fortschreitende Tafel für die Volumina des Wassers bei verschiedenen Temperaturen und eine ebenfalls von 0,1° zu 0,1° fortschreitende Tafel der Logarithmen des specifischen Gewichtes des Wassers berechnet, eine Zusammenstellung, welche auch in die Tafelsammlung von Landolt und Börnstein übergegangen ist.

Endlich hat noch in neuerer Zeit Hr. Volkmann die bisherigen Resultate über die Ausdehnung des Wassers diskutirt. Auf die Art seiner Kritik will ich hier jedoch nicht eingehen.[3])

---

1) Herr, Ueber das Verhältniss des Bergkrystall-Kilogramms zum Kilogramm der Archive. Wien 1870.

2) Frankenheim, Pogg. Ann. 86. p. 278.

3) Siehe meine Dissertation: Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur. Berlin 1890. p. 3—5.

Digitized by Google

Aber trotz ihrer sorgfältigen Diskussionen haben weder Miller noch Herr für die Ausdehnung des Wassers Werthe ableiten können, welche den heutigen Forderungen der Präcisionsphysik gerecht werden. Der Grund hierfür ist nur darin zu suchen, dass bei den Beobachtungen Fehlerquellen vorgekommen sind, deren Einfluss nachträglich häufig nicht einmal annähernd bestimmt werden kann. Hierher gehört vor allen Dingen die meist völlig unzureichende Bestimmung der Temperatur selbst. Dazu kommt, dass in den meisten Fällen unsicher, wenn nicht völlig unbekannt ist, welche Temperaturscala den Messungen zu Grunde gelegt ist, ob diejenige des Lufthermometers, ob diejenige eines Quecksilberthermometers, Angaben, die nach dem heutigen Stande der Thermometrie unerlässlich sind.

So wird man denn dahin geführt, von den bisherigen Resultaten abzusehen und von neuem in eine genaue Bestimmung der Ausdehnung des Wassers einzutreten.

Hr. Pernet hat bereits im Jahre 1881/82 anlässlich der Bestimmung der Constanten seines Lufthermometers und zum Zwecke einer Controle des im internationalen Bureau angewendeten Ausdehnungscoefficienten des Wassers beiläufig für zwei seiner Ballons Versuchsreihen über die scheinbare Ausdehnung des Wassers im Krystallglase nach der dilatometrischen Methode angestellt im Temperaturintervall zwischen 0° und 35° und dabei alle in Betracht kommenden Correctionen berücksichtigt. Da dieselben bei Anwendung der von Herr berechneten Ausdehnung des Wassers einen mit der Temperatur abnehmenden Ausdehnungscoefficienten für das Glas ergaben, so deutete das Resultat auf einen zu kleinen Werth der angenommenen Ausdehnung des Wassers hin.[1])

Den ersten Schritt zu einer einwurfsfreien Bestimmung der Ausdehnung des Wassers nach der hydrostatischen Me-

---

1) Mit einem der benutzten Ballons haben Hr. Pernet und Hr. Thiesen auch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Krystallglase zwischen 0° und 100° sorgfältig bestimmt. Die Resultate sollten anlässlich der Publication der von Hrn. Pernet ausgeführten Vergleichung der Normalthermometer mit dem Wasserstoffthermometer veröffentlicht werden.

Digitized by Google

thode haben Hr. Marek[1]) und Hr. Thiesen[2]) im internationalen Maass- und Gewichtsbureau gethan. Beide bestimmten nach der Wägungsmethode, welche Correctionen noch an die von Broch angenommenen Werthe anzubringen seien, um die richtigen Zahlen für die Ausdehnung des Wassers zu erhalten.

Hr. Marek hat seine Untersuchungen später auf der kais. Normal-Aichungscommission in Wien weiter fortgesetzt. Bisher hat derselbe die erhaltenen Resultate jedoch nur in einer kurzen Notiz veröffentlicht.[3])

Die vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung des Hrn. Pernet, früher Mitglied bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1889 in dessen Privatlaboratorium, mit Unterstützung seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, ausgeführt. Ihr Zweck war, auch nach der dilatometrischen Methode einwandfreie Werthe für die Ausdehnung des Wassers zu liefern. Diese Bestimmung sollte eine Vorarbeit bilden für die umfangreichen Untersuchungen über die Ausdehnung des Wassers, die in der I. Abtheilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für die allernächste Zeit geplant sind.

Beschreibung der Apparate.

I. Thermometer.

Bei den Untersuchungen wurden drei Quecksilberthermometer, W, 102 und Pt_{11}, benutzt, welche mir von Hrn. Pernet gütigst zur Verfügung gestellt waren. Pt_{11} ist Eigenthum des Hrn. Pernet, W und 102 gehören der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Alle drei sind Stabthermometer, deren direct aufgeätzte gleichmässige Theilungen von den Hrn. Jaeger und Wurtzel mit grosser Sorgfalt auf der Theilmaschine des Hrn. Pernet ausgeführt worden sind. Nach den Messungen an Hauptnormalthermometern zu schliessen, dürf-

1) Marek, Travaux et Mémoires tome **3.** p. D. 82—90.

2) Thiesen, Bisher liegt über diese Versuche nur eine vorläufige Veröffentlichung im „Rapport de la conférence génerale des Poids et Mesures, Sept. 1889, p. 111", vor.

3) Marek, Wied. Ann. **44.** p. 171—172.

Digitized by Google

ten die absoluten Theilungsfehler kleiner als 0,002° und die relativen noch geringer sein. Ich konnte daher von einer directen Bestimmung der Theilungsfehler absehen, umsomehr, als durch die Kalibrirung für die Hauptpunkte direct die Summe der Kaliber und Theilungsfehler gefunden wird und für die Zwischenpunkte die von den inneren Theilungsfehlern herrührenden Correctionen jedenfalls innerhalb der Unsicherheit der Kalibercorrectionen liegen. — Die Gefässe sowie die Röhren der Thermometer sind aus Jenaer Normalglas 16^{III}; W und 102 tragen auf der Rückseite einen Emailstreifen, Pt_{11} dagegen nicht; die Beobachtung kann beim letzteren also auch von der Rückseite durch das Thermometer hindurch vorgenommen und so die Parallaxe eliminirt werden.

Das Thermometer W ist ein Pernet'sches Normalthermometer [1]) mit vier Erweiterungen. Die Theilung in Zehntelgrade reicht im Messrohr von 98° bis 165°. — Die Länge eines Grades beträgt 5,818 mm.

Das Thermometer 102, in Zehntelgrade getheilt, dient zur Messung der Temperaturen von $-10°$ bis $+33°$. Um aber noch den Siedepunkt bestimmen und das Thermometer in sich kalibrirbar zu machen, sind oberhalb des Punktes 33 zwei Erweiterungen, jede von wenig mehr als 30°, eingeschaltet. Die Länge eines Grades ist 5,909 mm.

Das Thermometer Pt_{11} umfasst bei einer Gradlänge von 3,939 mm das ganze Intervall von 0° bis 100° und ist getheilt in Fünftelgrade.

Alle drei Thermometer sind zum Theil von mir selbst sorgfältig untersucht worden:

Die *Kalibrirungen* wurden von 2 zu 2 Graden bezw. von $2^1/_2$ zu $2^1/_2$ Graden mit möglichst vielen Fäden nach der Neumann-Thiesen'schen Methode [2]) ausgeführt. Die wahrscheinlichen Fehler der Correctionen an den bestimmten Punkten betragen 0,0010° bis 0,0015°. Für zwischenliegende Theilstriche konnten die Correctionen nach graphischer Methode abgeleitet werden, da die Curven besondere Unstetigkeiten nicht zeigten.

---

1) Pernet, Verh. d. Physik. Ges. zu Berlin 1885. No. 7.
2) Thiesen, Carl's Rep. **15.** p. 285.

Digitized by Google

Die *Druckcoefficienten* wurden in der üblichen Weise beide experimentell ermittelt. Dieselben, von der Ordnung des zehntausendsten Theiles eines Grades für 1 mm Aenderung des äusseren bezw. inneren Druckes sind bis auf etwa 3 Proc. genau bestimmt.

Der *Fundamentalabstand* wurde von allen drei Thermometern wiederholt ermittelt. Die Genauigkeit seiner Bestimmung beträgt etwa 0,003°.

Die *Vergleichung der Thermometer* ergab kleine systematische Differenzen bis zu 0,02°, die unerklärt geblieben sind. Die gefundenen Differenzen wurden ausgeglichen und mit Hülfe der gefundenen Werthe alle Angaben auf die des Thermometers W. reducirt. Eine directe vorläufige von Hrn. Gumlich, technischem Hülfsarbeiter bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, ausgeführte Vergleichung des Thermometers W. mit dem der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gehörenden Thermometer Tonnelot Nr. 4636[1]) ergab, dass beide innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gleiche Angaben liefern. Die Thermometerangaben konnten daher schliesslich mittels der für französisches Hartglas von Chappuis[2]) gefundenen Reductionen auf die Scala des Wasserstoffthermometers umgerechnet werden.

II. Barometer.

Das benutzte Barometer war ein sogenanntes Normalbarometer, System Wild-Fuess, dessen beide Schenkel vertical übereinander gelegen sind. Zur Reduction der beobachteten Barometerstände auf 0° bediente ich mich der von Broch berechneten Tafeln, welche einen Theil der vom permanenten internationalen Comité herausgegebenen Tafeln bilden.

Soweit das Barometer bei Siedepunktsbestimmungen benutzt war, wurde die wirkliche Siedetemperatur aus dem reducirten Barometerstande gemäss der Tafel abgeleitet, welche Hr. Broch im 1. Bande der Travaux et Mémoires angibt und welche auch in den Tafeln von Landolt und Börnstein sich findet.

1) Das Thermometer Tonnelot Nr. 4636 ist im internationalen Maass- und Gewichtsbureau untersucht und an die dortigen Thermometer angeschlossen.

2) Chappuis, Travaux et Mémoires du bureau international. 6. p. 116.

Digitized by Google

III. Dilatometer.

Der ursprüngliche Plan dieser Arbeit war die Bestimmung der Ausdehnung des Wassers im ganzen Intervall von 0° bis 100° mit Nutzbarmachung des bei Thermometern angewandten Principes kalibrirbarer Erweiterungen. Es sollte daher das Dilatometer bei verhältnissmässig kleiner Länge die gesammte Ausdehnung des Wassers zwischen 0° und 100° zu bestimmen gestatten, ohne dass man auf den Vortheil verzichtete, für jede benutzte Wassermenge die mittlere Ausdehnung zwischen 0° und 100° ermitteln zu können. Die Construction des Dilatometers ergab sich hieraus ohne weiteres. Zu beiden Seiten einer möglichst cylindrischen Capillare, des sogenannten Messrohres, musste ein System von Erweiterungen eingeschaltet werden, deren Volumen sich in Theilen des Messrohres ausdrücken liess und welche in jedem Systeme ein möglichst gleiches Volumen besassen. Die eine Reihe dieser Erweiterungen wurde durch den Ballon abgeschlossen, welcher das zu untersuchende Wasser aufnahm. — Die Grösse der Erweiterungen des einen Systems gegenüber denen des anderen musste so abgeglichen werden, dass, wenn bei 0° die Kuppe des Wassers zwischen zwei Erweiterungen der unteren Reihe gelegen war, der Siedepunkt ebenfalls in einen solchen Zwischenraum des oberen Systems fiel. Zur völligen Ausnutzung des Principes war es dann erforderlich, dass die einzelnen Erweiterungen im wesentlichen mit dem gesammten Messrohre gleiches Volumen hatten. Ihre Zahl musste natürlich davon abhängen, ein wie grosses Intervall im Messrohr beobachtet werden sollte; da es praktisch erschien, die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 30° mit derselben Wassermenge zu messen, diese Ausdehnung aber nur der zehnte Theil derjenigen von 0° bis 100° ist, so mussten auf jeder Seite des Messrohres zehn Erweiterungen eingeschaltet werden.

Das Dilatometer wurde verfertigt aus einer Glasröhre von etwa 1,3 qmm lichter Weite aus Jenaer Normalglas 16^{III}, welche, wie ich mich durch vorheriges Auskalibriren überzeugt hatte, in ihrer ganzen 125 cm betragenden Länge ein möglichst regelmässiges Kaliber zeigte. Um hieraus das ganze Dilatometer zu erhalten, wählte ich als Einheitslänge des Messrohres 250 mm, ein Volumen, welches demnach auch für jede der

Digitized by Google

unteren Erweiterungen angenommen werden musste. — Da die Ausdehnung des Wassers für 100° 4% des ganzen Volumens beträgt, so ergab sich aus diesen Dimensionen, dass die oberen Erweiterungen jede um 4% grösser sein mussten als die unteren. Ihr Volumen musste also dasjenige sein, welches einer Länge von 260 mm des Messrohres entsprach. Um die Intervalle ineinander übergreifen zu lassen, wurden die beiden dem Messrohr zunächst liegenden Erweiterungen etwas kleiner gewählt als die übrigen und der fehlende Betrag ins Messrohr verlegt, sodass dieses eine Gesammtlänge von 320 mm erhielt.

Die Herstellung der Erweiterungen selbst war mit keinen allzu grossen Schwierigkeiten verknüpft. — Was die Form der Erweiterungen betrifft, so entschied ich mich nach mehreren Versuchen für die eines länglichen Ellipsoides; nur in diesem Falle konnte ich die für die Kalibrirung nothwendige Bedingung erreichen, dass bei horizontaler Lage des Dilatometers ein langsam vorgeschobener Quecksilberfaden beim Eintritt in die Erweiterung nicht zerriss.

Die Herstellung der Theilung verdanke ich den Hrn. Jäger und Wurtzel, welche dieselbe auf der Hrn. Pernet gehörenden Theilmaschine ausführten. In der Regelmässigkeit der von Millimeter zu Millimeter fortschreitenden Theilung ist ein solcher Grad von Vollkommenheit erreicht worden, dass ich davon absehen durfte, irgend welche darauf bezüglichen Correctionen anzubringen. Als Einheit wurde dasjenige Volumen angenommen, welches einem Millimeter Länge im Messrohr entsprach. Die Theilung reichte im Messrohr von dem Punkte 2460 bis 2780. Zwischen den Erweiterungen wurden dann bezeichnet die Hauptpunkte bez. nach unten:

2250, 2000, 1750, 1500, 1250, 1000, 750, 500, 225, 0,

sowie nach oben:

3020, 3280, 3540, 3800, 4060, 4320, 4580, 4840, 5100, 5360.

Das Gefäss des Dilatometers wurde erst geblasen, nachdem das Dilatometer im übrigen fertiggestellt und kalibrirt war. Das herzustellende Volumen wurde durch Beobachtung von Eis- und Siedepunkt empirisch ermittelt.

Der Apparat wurde dann mit Säuren, Alkohol und destillirtem Wasser sorgfältig gereinigt und definitiv gefüllt. Um luftfreies Wasser zu erhalten, wurde endlich das ganze Dilato-

Digitized by Google

meter in einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium gekocht. Die letzten Spuren von Luft konnten jedoch erst durch längeres Sieden im Siedeapparat beseitigt werden.

Nachdem ich schon die Beobachtungen bei wechselnden Temperaturen von 0° bis 5° sowie eine Reihe von 5° bis 30° angestellt hatte, sprang während der Versuche das Ende der Spitze des Ballons, sodass die Füllung auslief. Da aber der Sprung vollkommen glatt war, so war die Möglichkeit gegeben, das Dilatometer ohne wesentliche Volumenveränderung seines Gefässes wieder herzustellen. Nach einer Schätzung beträgt die durch das Wiederanschmelzen hervorgerufene Volumenveränderung des Ballons weniger als 2 cmm, also 1/40 000 des ganzen Volumens. Da die Siedepunksbestimmungen nur mit dem zweiten wohlbestimmten Volumen vorgenommen sind, so ergibt sich nur für die erste Reihe eine hierauf zurückzuführende Unsicherheit von 1/40 000 der Ausdehnung, d. h. im Maximum bei 30° nur 0.1 Mikroliter pro Liter.

Die *Kalibrirung* wurde nach der bei den Thermometern üblichen Weise vorgenommen. Dabei wurde jeder Faden in jedem Intervall einmal hinauf- und einmal hinunterverschoben; er wurde jedesmal zuerst von der Seite der Theilung abgelesen; dann wurde das Rohr vorsichtig um 180° gedreht und wieder abgelesen. Der Mittelwerth aus diesen vier Beobachtungen wurde der weiteren Rechnung zu Grunde gelegt.

Die Ausführung der Kalibrirung war trotz der grossen Oeffnung des Rohres und der Beweglichkeit der Fäden, wie sie durch ihre theilweise bedeutenden Längen bedingt war, nach einiger Uebung nicht sehr schwer, vorausgesetzt, dass das Dilatometer und das Quecksilber stets gut gereinigt und getrocknet waren.

Die Kalibrirung wurde im Messrohr von 10 zu 10$^\sigma$ (1 σ gleich einem Theilintervall von 1 mm Länge) durchgeführt. Ebenso wurden die Systeme der Erweiterungen mit allen Fäden untersucht und die Aenderung des Kalibers in den einzelnen kleinen Rohrstückchen bestimmt. Die Genauigkeit der Kalibrirung beträgt im Durchschnitt 0,02$^\sigma$.

Der *innere Druckcoefficient* des Dilatometers konnte, da dasselbe oben nicht geschlossen war, direct bestimmt werden.

Digitized by Google

Es ergab sich für eine Druckänderung von 1 mm Quecksilber

$$\beta_i = 0{,}00884^\sigma \pm 0{,}00006^\sigma$$

und hieraus durch Rechnung, unter Berücksichtigung der Compressibilität des Glases und des Wassers der *äussere Druckcoefficient*

$$\beta_e = 0{,}00489^\sigma.$$

Die Bestimmung des *Volumens des Gefässes* geschah durch mehrfaches Auswägen des Dilatometers mit Wasser. Es fand sich das Volumen bis zu dem mit 0 bezeichneten Striche bei 0° gleich

$$82\,797{,}7^\lambda \pm 0{,}6^\lambda$$

(λ = 1 Mikroliter = 0,000 001 l).

Die Grösse der *Volumeneinheit im Messrohr* (1 σ) ergab sich ebenfalls durch Auswägen und zwar zweier Quecksilberfäden, die nur im Messrohr bestimmt waren, sowie je eines Quecksilber- und eines Wasserfadens, die durch eine grössere Zahl von Erweiterungen reichten. Man fand hieraus im Mittel

$$1\,\sigma = 1{,}355\ 87\,\lambda \pm 0{,}000\ 11\,\lambda.$$

Die Versuche.

I. Die mittlere scheinbare Ausdehnung zwischen 0° und 100°.

Die Bestimmung der Ausdehnung des Wassers für 100° setzt sich zusammen aus einer Beobachtung des Siedepunktes und einer möglichst bald darauffolgenden Beobachtung des Eispunktes.

Der nach Angaben von Hrn. Pernet construirte einfache Siedeapparat bestand aus einem etwa 30 cm weiten Siedekessel, auf welchem ein doppelter verstellbarer Messingmantel von etwa 10 cm innerer Weite aufsass. Die Länge dieses Messingmantels wurde jedesmal so gewählt, dass das Dilatometer zwar möglichst tief eintauchte, jedoch sein Gefäss sich stets oberhalb des siedenden Wassers befand. Der obere Theil des Dilatometers, welcher über den Mantel hervorragte, war mit einem etwa 5 cm weiten Glasrohre umgeben, das mittels eines Korkes auf dem Mantel des Siedeapparates aufsass. Diese Vorrichtung erlaubte, die Siedepunkte ohne herausragende Fäden zu ermitteln, da es ganz gut möglich war, mit einem Mikrometerfernrohre durch das Glasrohr hindurchzuvisiren.

Digitized by Google

Um die Spannung des Dampfes in der Mitte des Gefässes messen zu können, steht mit dem inneren Theile des Apparates ein Wassermanometer in Verbindung. Vor demselben ist ein Dreiweghahn eingeschaltet, sodass das Manometer abwechselnd mit der äusseren Luft und dem Innern des Apparates in Verbindung gesetzt werden kann. — Es war mir nicht möglich, das Abdestilliren des Wassers aus dem Dilatometer ganz zu verhindern, weil ich *unter den gegebenen Umständen* den Druck im Dilatometer nur dann genau ermitteln konnte, wenn sein Inneres nicht gegen die umgebende Luft abgeschlossen war. Ich musste daher meine Ablesungen solange fortsetzen, bis die Abnahme des Standes der Wasserkuppe wesentlich proportional der Zeit vor sich ging. Unmittelbar nach der letzten Ablesung unterbrach ich durch Auslöschen der Flamme das Sieden und entfernte das Dilatometer so schnell als möglich aus dem Apparate, wobei ich, um noch weiteres Abdestilliren zu verhindern, den oberen Theil des Dilatometers mit kaltem Wasser kühlte. Die ganze zuletzt beschriebene Operation nahm nur Bruchtheile einer Minute in Anspruch. Ich halte mich daher für berechtigt, die letzte Ablesung mit der folgenden Eispunktsbestimmung zu verbinden, um so mehr, als ich nach dem Auslöschen der Flamme auf keine Weise noch ein Abdestilliren habe nachweisen können.

Die Abkühlung des Dilatometers musste anfangs, entgegen dem Verfahren bei Thermometern, langsam erfolgen, weil bei schnellem Abkühlen des Gefässes in den zwischen den Erweiterungen befindlichen Rohrstückchen kleine Mengen von Wasser zurückblieben. Die beim Jenaer Glase ohnehin geringen thermischen Nachwirkungen sind daher als bereits verschwunden zu betrachten, um so mehr, als auch die weitere Abkühlung des Dilatometers bis auf 0^0 wegen der grossen Wärmecapacität des Wassers länger als eine Stunde dauerte.

Als Eisapparat diente ein doppelwandiges Messinggefäss, bei welchem der Zwischenraum zwischen den beiden Wandungen mit schlechten Wärmeleitern angefüllt war. Im Innenraum wurde fein geschabtes Eis mit gekühltem destillirten Wasser zu einem Brei gemengt und in dieses das Dilatometer eingeführt. Nach den Untersuchungen von Hrn. Pernet liefert dies in Frankreich allgemein übliche Verfahren

Digitized by Google

sehr constante Eispunkte. Gleichzeitig hat man bei dieser Anordnung den Vortheil, den ausser dem Luftdruck auf dem Dilatometer lastenden Aussendruck, die Höhe der Wassersäule über der Mitte des Gefässes, in Rechnung bringen zu können. Auch wird hierdurch verhindert, was bei alleiniger Anwendung von geschabtem Eise leicht eintreten kann, dass warme Luft längs des Dilatometers bis zum Gefässe eindringt. Das Dilatometer wurde möglichst vertical gestellt und nur soweit herausgezogen, dass die Kuppe gerade über dem Rande des Eisapparates hervorsah, und die Ablesungen mit einem Mikrometerfernrohr gemacht. Mit den Eispunktsbeobachtungen begann ich erst dann, wenn das Dilatometer hinreichend lange sich im Eise befand und unterbrach dieselben erst, wenn in etwa 20 Minuten keine messbare Standänderung mehr eintrat.

In dieser Weise bestimmte ich die mittlere Ausdehnung des Wassers mit vier verschiedenen Wassermengen und zwar in der Art, dass die entsprechenden Eis- und Siedepunkte ungefähr die folgenden Lagen hatten:

Eispunkt:	2500	1500	250	0.
Siedepunkt:	5100	4060	2760	2500.

Die Beobachtungen sind weiter unten zusammengestellt. In den einzelnen Spalten der darauf bezüglichen Tafeln sind nacheinander aufgeführt:

1. Die zum beobachteten Drucke gehörende Siedetemperatur;

2. die beobachtete scheinbare Ausdehnung des Wassers. Um die bei den verschiedenen Siedetemperaturen erhaltenen Werthe der Ausdehnung mit einander vergleichbar zu machen, konnte ich, da die Temperaturen nur innerhalb weniger Zehntelgrade von 100^0 abwichen, annehmen, dass die Ausdehnung in den Nähe von 100^0 proportional der Temperaturänderung vor sich gehe. Bezeichnet also v_t das Volumen bei t^0, v_m das Mittel der Volumina bei der mittleren Temperatur $t_m{}^0$, so ist demnach

$$v_t - v_m = a\,(t - t_m),$$

wo a einen Proportionalitätsfactor bedeutet. In Spalte 3 sind dann die Abweichungen der so berechneten und beobachteten Werthe von v_t im Sinne Beobachtung—Rechnung zusammengestellt.

Digitized by Google

1. Reihe: Eispunkt bei etwa 2500 σ.

Siede-temperatur	Ausdehnung	B.—R. in 0,000 001
99,657°	0,040 605$_2$	+ 38$_8$
649°	564$_9$	+ 4$_3$
716°	600$_5$	− 8$_9$
705°	594$_2$	− 7$_1$
680°	572$_3$	− 8$_9$
682°	577$_5$	− 7$_1$
742°	619$_0$	− 9$_2$
791°	666$_5$	+ 2$_8$
818°	677$_0$	− 6$_3$
100,042°	856$_8$	+ 10$_6$
021°	820$_7$	− 10$_0$
99,976°	801$_0$	+ 3$_0$

Hieraus folgt $v_t - v_m = 7{,}26\,(t - t_m)$, wo $t_m = 99{,}790$; $v_m = 1{,}040\,663_0$.

2. Reihe: Eispunkt bei etwa 1500 σ.

Siede-temperatur	Ausdehnung	B.—R. in 0,000 001
100,210°	0,040 968$_6$	− 3$_8$
175°	942$_9$	− 1$_0$
141°	923$_9$	+ 7$_7$
138°	910$_3$	− 3$_4$
086°	864$_3$	− 7$_1$
037°	827$_7$	− 3$_8$
99,991°	804$_2$	+ 10$_3$

Hieraus folgt $v_t - v_m = 8{,}15\,(t - t_m)$, wo $t_m = 100{,}111$; $v_m = 1{,}040\,891_7$.

3. Reihe: Eispunkt bei etwa 250 σ.

Siede-temperatur	Ausdehnung	B.—R. in 0,000 001
99,735°	0,040 632$_1$	+ 1$_3$
786°	663$_8$	+ 2$_5$
770°	648$_0$	− 3$_7$
860°	699$_8$	− 5$_8$
864°	707$_3$	− 0$_6$
845°	697$_3$	+ 0$_3$
839°	695$_5$	+ 2$_5$
917°	742$_7$	+ 3$_1$
916°	740$_4$	+ 1$_4$

Hieraus folgt $v_t - v_m = 5.98\,(t - t_m)$, wo $t_m = 99{,}837$; $v_m = 1{,}040\,691_8$.

Digitized by Google

4. Reihe: Eispunkt bei etwa 0 σ.

Siede-temperatur	Ausdehnung	B.—R. in 0,000 001
99,886°	0,040 722$_8$	+ 2$_8$
857°	699$_1$	+ 3$_7$
854°	693$_0$	+ 0$_2$
797°	640$_8$	− 3$_5$
941°	773$_2$	+ 6$_4$
956°	770$_6$	− 8$_9$

Hieraus folgt $v_t - v_m = 8{,}50\,(t - t_m)$, wo $t_m = 99{,}882$; $v_m = 1{,}040\,716_6$.

Die scheinbare Ausdehnung des Wassers im Jenaer Glase für 100° selbst ergiebt sich aus obigen Formeln, wenn man $t = 100$ setzt und zwar:

1.	12 Beob.	zwischen	99,649° u. 100,042	$40815{,}5^\lambda \pm 2{,}7^\lambda$
2.	7 „	„	99,991° „ 100,210	$40801{,}2^\lambda \pm 1{,}6^\lambda$
3.	9 „	„	99,735° „ 99,917	$40789{,}3^\lambda \pm 0{,}7^\lambda$
4.	6 „	„	99,797° „ 99,956	$40816{,}9^\lambda \pm 1{,}5^\lambda$.

Die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen scheinen darauf hinzudeuten, dass durch das häufige Sieden das Kaliber des Dilatometers sich geändert habe. Leider war es nicht möglich, durch eine nochmalige Kalibrirung diese Fehlerquelle zu beseitigen, da das Innere des Rohres bereits vom Wasser so stark angegriffen war, dass die Quecksilberfäden bei der Verschiebung zerrissen.

Gibt man nun aber jeder Bestimmung das Gewicht, welches ihr gemäss der Anzahl der Einzelbeobachtungen zukommt, aus denen sie sich zusammensetzt, so ergibt sich im Mittel die scheinbare Ausdehnung des Wasses pro Liter:

$$40805{,}9^\lambda \pm 4{,}3^\lambda.$$

II. Die scheinbare Ausdehnung zwischen 0° und 33°.

Die Ausdehnung des Wassers zwischen 0° und 33° wurde bestimmt durch Vergleichung des Dilatometers mit je zwei Quecksilberthermometern in einem Wasserbade von constanter Temperatur. Als Vergleichsgefäss diente dabei ein 70 cm hoher, etwa 100 Liter haltender irdener Topf, welcher durch einen mit Zinkblech ausgeschlagenen, etwa 2 cm dicken Holzdeckel verschlossen war. Dieser Deckel war in der Mitte

Digitized by Google

dreimal durchbohrt, um das Dilatometer und die beiden benutzten Thermometer ins Wasserbad einführen zu können. Durch eine vierte seitliche Oeffnung im Deckel konnte man während der Versuche dem Wasserbade warmes oder kaltes Wasser oder auch feingeschabtes Eis zufügen, um die Temperatur constant zu erhalten. Um aber auch im Wasserbade überall die gleiche Temperatur zu erhalten, d. h. die Bildung horizotaler Schichten zu verhindern, bediente ich mich eines Rührers, welcher ebenfalls durch den Deckel des Topfes geführt war. — An drei verzinkten starken Eisendrähten, welche oberhalb des Deckels durch eine dreieckige Handhabe verbunden waren, sassen im Wasserbade zwei durchlöcherte, etwa 10 cm breite Ringe aus Zinkblech an, und zwar in solcher Entfernung, dass, wenn der Rührer ganz eingeschoben war, der untere Ring fast den Boden des Topfes berührte, während der obere etwa in der Mitte des Topfes sich befand. Der Rührer konnte dann soweit aufgezogen werden, dass der obere Ring fast den Deckel berührte.

Die Anordnung der Versuche war die folgende: Nachdem das Wasserbad auf diejenige Temperatur gebracht war, bei welcher die Beobachtungen vorgenommen werden sollten, wurden das Dilatometer und die beiden Thermometer in das Bad eingeführt und von da ab bis zur Beendigung der Versuche durch stetes Auf- und Abbewegen des Rührers, was nur während der Zeit der Ablesungen selbst unterbrochen wurde, das Wasser des Bades durcheinander geworten. Von der Constanz des Bades überzeugte ich mich durch häufiges Ablesen der Thermometer, welche ganz in das Wasser eintauchen und deren Scalen nur jedesmal zum Zwecke der Beobachtung herausgezogen wurden. Die geringen Wärmemengen, welche vom Bade an die Umgebung abgegeben oder von derselben aufgenommen wurden, compensirte ich durch Zufügen von warmem Wasser oder feingeschabtem Eise. Nach einiger Uebung ist es mir gelungen, auf diese Weise die Temperatur des Bades während einer Stunde innerhalb weniger Tausendstel eines Grades constant zu erhalten. Ich begann die eigentlichen Beobachtungen erst dann, wenn der Stand des Dilatometers sich nicht mehr stetig änderte, sodass ich annehmen konnte, dass das Dilatometer auch wirklich die Temperatur

Digitized by Google

des Bades angenommen habe. Die definitiven Ablesungen an den drei Apparaten wurden dann möglichst schnell nach einander in geeigneter Abwechselung von fünf zu fünf Minuten vorgenommen. Der weiteren Rechnung zu Grunde gelegt wurde im allgemeinen der Mittelwerth der während 50 Minuten erfolgten letzten 11 Ablesungen. — Solche Reihen habe ich, je nach Umständen, an einem Tage zwei, drei oder mehrere ausführen können; stets aber habe ich am selben Tage nur Beobachtungen innerhalb kleiner Temperaturintervalle angestellt, um sicher zu sein, dass an allen drei Instrumenten die Eispunkte während der Messungen sich nicht wesentlich änderten. Um von den Eispunktvariationen völlig frei zu werden, habe ich dann an jedem Beobachtungstage vor und nach den Messungen an allen drei Instrumenten die Eispunkte bestimmt. Die zu beiden Zeiten erhaltenen Werthe gingen im allgemeinen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, d. h. auf $\pm 0{,}003^0$, zusammen, sodass ich für alle Messungen desselben Tages die Eispunkte interpoliren konnte. Ergaben die beiden erhaltenen Werthe keine befriedigende Uebereinstimmung, so wurden die Beobachtungen des ganzen Tages verworfen.

In dieser Weise beobachtete ich die Ausdehnung des Wassers von 0^0 bis 33^0 von Grad zu Grad in zwei verschiedenen Reihen (I und II); ferner führte ich im Intervall zwischen 3^0 und 5^0 mehr als dreissig Beobachtungen aus.

Die Beobachtungsresultate sind nach Temperaturen geordnet die Folgenden:

Reihe	Nummer der Beobachtung	Temperatur nach dem Wasserstoff-Thermometer	Scheinbare Ausdehnung des Wassers $10^{-6} \times$	Uebrigbleibende Fehler (B.—R.) in λ pro Liter	
				1	2
I	44	0,937	− 67,1	+ 6,4	+ 7,4
I	45	1,097	− 82,2	+ 2,4	+ 3,6
I	46	1,893	− 131,8	+ 2,2	+ 3,7
I	47	2,084	− 145,5	− 1,2	+ 0,4
I	40	2,101	− 191,9	− 2,2	− 0,6
I	26	3,103	− 190,6	− 1,8	− 0,2
I	48	3,222	− 194,8	− 0,6	+ 0,9
I	41	3,231	− 193,1	+ 1,3	+ 2,8
I	42	3,426	− 200,8	+ 0,1	+ 1,5
I	49	3,459	− 203,8	− 1,9	− 0,5

Digitized by Google

Reihe	Nummer der Beobachtung	Temperatur nach dem Wasserstoff-Thermometer	Scheinbare Ausdehnung des Wassers $10^{-6} \times$	Uebrigbleibende Fehler (B.—R.) in λ pro Liter 1	2
I	38	3,631	− 208,0	− 0,9	+ 0,5
I	43	3,648	− 208,4	− 0,8	+ 0,6
I	50	3,803	− 210,8	+ 1,0	+ 2,4
I	34	3,852	− 213,4	− 0,4	+ 0,9
I	35	3,926	− 215,9	− 1,1	+ 0,2
I	51	3,948	− 215,3	+ 0,1	+ 1,4
I	53	4,006	− 217,2	− 0,4	+ 0,9
I	39	4,008	− 215,8	+ 1,0	+ 2,3
I	36	4,021	− 215,3	+ 1,8	+ 3,1
I	25	4,048	− 221,8	− 4,1	− 2,8
I	52	4,110	− 221,4	− 2,4	− 1,2
I	54	4,153	− 220,3	− 0,8	+ 0,9
I	33	4,257	− 223,7	− 1,7	− 0,5
I	55	4,273	− 225,0	− 2,7	− 1,5
I	32	4,457	− 224,1	+ 1,4	+ 2,5
I	56	4,472	− 227,1	− 1,3	− 0,3
I	37	4,505	− 224,8	+ 1,5	+ 2,5
I	57	4,601	− 228,4	− 0,7	+ 2,0
I	31	4,654	− 229,8	− 1,3	− 0,4
I	58	4,827	− 233,6	− 3,1	− 2,3
I	30	4,839	− 232,1	− 1,6	− 0,7
I	24	5,019	− 233,8	− 1,6	− 0,9
I	27	5,114	− 237,3	− 4,3	− 3,6
I	29	6,017	− 232,8	+ 0,8	+ 0,8
II	70	6,117	− 234,6	− 2,9	− 2,8
I	28	6,918	− 221,1	− 0,9	− 1,5
II	71	7,103	− 219,3	− 3,1	− 3,8
II	72	8,031	− 187,2	+ 1,7	+ 0,2
I	23	8,127	− 185,3	+ 0,1	− 1,5
II	73	8,950	− 149,0	+ 0,9	− 1,2
I	22	9,053	− 142,2	+ 2,6	+ 0,4
I	21	9,961	− 87,2	+ 6,3	+ 3,7
II	74	10,088	− 87,0	− 1,6	− 4,3
II	75	10,930	− 24,1	+ 2,4	− 0,7
I	1	11,113	− 10,6	+ 1,9	− 1,3
II	76	12,106	+ 73,6	+ 1,9	− 1,5
I	2	12,108	+ 78,7	+ 6,9	+ 3,5
I	3	12,999	+ 158,6	+ 0,5	− 2,9
II	77	13,069	165,9	+ 0,6	− 2,9
II	78	13,987	271,0	+ 5,4	− 1,7
I	4	13,995	268,1	+ 1,6	+ 2,0
I	5	14,988	387,1	+ 0,2	− 2,7
II	79	15,039	397,5	+ 4,1	+ 2,3
I	6	16,054	537,5	+ 8,2	+ 5,9
II	63	16,064	531,7	+ 1,0	− 1,3
I	7	16,970	664,7	+ 2,1	+ 0,9
II	64	17,102	686,5	+ 3,9	+ 2,4
I	8	17,910	814,1	+ 4,5	+ 3,9
II	65	17,970	817,1	+ 2,2	− 2,8

Reihe	Nummer der Beobachtung	Temperatur nach dem Wasserstoff-Thermometer	Scheinbare Ausdehnung des Wassers $10^{-6} \times$	Uebrigbleibende Fehler (B.—R.) in λ pro Liter 1	2
I	9	18,940	986,2	+ 4,1	+ 4,6
II	59	18,976	988,1	− 0,1	+ 0,3
I	10	19,985	1166,1	− 3,0	− 1,3
II	60	20,050	1181,6	+ 0,5	+ 2,2
II	61	20.978	1354,3	− 3,3	− 0,5
I	11	21,014	1367.8	+ 3,2	+ 6,1
I	12	21.948	1552,1	+ 0,9	+ 4,8
II	62	22,009	1565,5	+ 1,3	+ 5,3
I	13	23.016	1774,2	− 2,5	+ 2,6
II	66	23,083	1786,3	− 4,9	+ 0,2
I	14	23,963	1980,4	− 5,3	+ 0,6
II	67	23.984	1981,5	− 8,9	− 3,0
II	68	24.882	2187.0	− 9.9	− 3,5
I	15	25.056	2229,3	− 8.4	− 1,9
I	16	25,893	2421,6	− 16,7	− 10,1
II	69	25,984	2446,3	− 14,1	− 7,6
II	80	26.895	2685,0	− 1,8	+ 4,6
I	17	26,926	2693,4	− 1,2	+ 5,2
II	81	27.891	2937,0	− 5,5	0,0
I	18	27.903	2938,6	− 7,1	− 0,3
I	19	28.907	3205,0	− 7,3	− 3,4
II	82	28.962	3221,4	− 5,7	− 1,9
II	85	29,964	3495,5	− 6,5	− 5,3
I	20	30.032	3512,1	− 8,8	− 8,0
II	89	30.884	3768,7	+ 7,2	+ 5,0
II	84	30.940	3771,1	− 6,4	− 8,9
II	83	30,949	3773,7	− 6,8	− 9,1
II	86	30.989	3804.1	+ 12,6	+ 10,0
II	90	31 927	4078,7	+ 15,1	+ 7,9
II	87	32,008	4098,2	+ 10,8	+ 3,2
II	91	32.871	4364,3	+ 20,2	+ 7,3
II	88	33,039	4404,5	+ 9,8	− 3,7

Es war von vornherein unwahrscheinlich, dass sämmtlichen Beobachtungen der gleiche Grad der Genauigkeit zukomme. Da aber die Ausdehnung des Wassers sich darstellen lässt als eine nach Potenzen der Temperatur fortschreitende Function, deren Charakter erfahrungsmässig wesentlich durch das quadratische Glied bestimmt wird, da ferner diese Function, gemäss des eigenthümlichen Verhaltens des Wassers in der Nähe von 4° C. ein Minimum besitzt, so ist die Bestimmung des Gewichts der einzelnen Beobachtungen eine äusserst schwierige Aufgabe. Ich bin daher Hrn. Thiesen, der bereits ähnliche Fälle behandelte, zu besonderem Danke ver-

Digitized by Google

pflichtet, dass er mich bei den folgenden Ueberlegungen mit seinem Rathe unterstützte:

Bezeichnet f die Ausdehnung des Wassers, t die Temperatur, so kann man schreiben

$$f - (a\,t + b\,t^2 + c\,t^3) = 0,$$

wo a, b, c Konstante sind. Nennt man nun $\pm \Delta f$ den Fehler, wie er bei der Ablesung des Dilatometers, $\pm \Delta t$ den Fehler, wie er bei der Ablesung des Thermometers begangen wird, so ist der Gesammtfehler ausgedrückt durch die Form

$$\pm \sqrt{(\Delta f)^2 + \Delta t^2 \left(\frac{df}{dt}\right)^2}$$

und es wird demnach das Gewicht, welches den einzelnen Beobachtungen zukommt

$$\frac{1}{(\Delta f)^2 + (\Delta t)^2 \left(\frac{df}{dt}\right)^2}$$

Einen Anhalt für die Veränderung der Grösse

$$(\Delta f)^2 + (\Delta t)^2 \left(\frac{df}{dt}\right) = (\delta f)^2$$

mit der Temperatur gewinnt man leicht aus den Beobachtungen selbst. Ermittelt man nämlich für die Ausdehnung des Wassers eine angenäherte Interpolationsformel, so ergeben die Quadrate der übrigbleibenden Fehler, nachdem systematische Abweichungen durch geeignete Combinationen beseitigt sind, eben diese $(\delta f)^2$. In dieser Weise erhält man (δf genommen als Mikroliter pro Liter)

Grad	$(\delta f)^2 =$	$\left(\frac{df}{dt}\right)^2 =$
3	4,77	0,1
8	9,09	0,3
13	4,93	1,5
18	9,16	3,3
23	24,26	5,6
28	19,89	8,0
32	60,73	10,0

Bildet man nun für die Ausdehnung des Wassers (df/dt) und zwar genommen in Einheiten der vierten Decimale, so

Digitized by Google

kann man die Werthe von $(\delta f)^2$ als Ordinaten, die von $(df/dt)^2$ als Abscissen für die oben aufgeführten Temperaturen graphisch auftragen. Da nun $(\delta f)^2 = (\Delta f)^2 + (\Delta t)^2 (df/dt)^2$ eine lineare Function von $(df/dt)^2$ ist, so müssen streng genommen alle eingetragenen Punkte auf einer geraden Linie liegen. Obwohl diese Bedingung nicht ganz erfüllt ist, so schmiegen sich doch die Werthe derjenigen Linie, die durch die Eigenschaft $(\Delta f)^2 = (\Delta t)^2$ definirt ist, verhältnissmässig gut an. Man kommt daher der Wahrheit am nächsten, wenn man $(\Delta f)^2 = (\Delta t)^2$ setzt und somit für das Gewicht die Form $C/[1 + (df/dt)^2]$ einführt, wo C eine Constante bedeutet und (df/dt) in Einheiten der vierten Decimale zu nehmen ist. — Da die Gewichte nur Verhältnisszahlen ausdrücken, so ist es gleichgültig welchen Werth man der Constanten C beilegt. Wählt man dieselbe so, dass für die Beobachtungen bei 4° C. das Gewicht gleich 10 wird, so lässt sich für die Gewichte die folgende Tafel aufstellen:

Grad	Gew.	Grad	Gew.	Grad	Gew.	Grad	Gew.	Grad	Gew.
1	10	8	9	15	4	22	2	29	1
2	10	9	8	16	3	23	2	30	1
3	10	10	7	17	3	24	2	31	1
4	10	11	6	18	3	25	2	32	1
5	10	12	6	19	3	26	1	33	1
6	10	13	5	20	2	27	1		
7	10	14	4	21	2	28	1		

Es handelt sich jetzt darum, die Beobachtungen durch eine Interpolationsformel zusammenzufassen. Wie schon oben angedeutet wurde, lässt sich die Ausdehnung des Wassers darstellen als eine nach ganzen Potenzen fortschreitende Function der Temperatur. Bezeichnet man also das scheinbare Volumen bei t^0 mit V_t, so ist demnach:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \ldots .)$$

Beschränkt man sich auf die dritte Potenz, so wird:

$$A = \frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 \quad \ldots\ldots\ldots 1),$$

wo α, β, γ noch zu bestimmende Constante, A die in der voraufgegangenen Zusammenstellung der Resultate in der vierten Spalte aufgeführten Werthe bedeutet. —

Digitized by Google

Nach einer solchen dreigliedrigen Formel wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate die Beobachtungen ausgeglichen, jedoch nicht mit dem gewünschten Erfolg. Wie nämlich ein Blick auf die nach der resultirenden Formel berechneten übrigbleibenden Fehler, die in der mit 1 überschriebenen Spalte aufgeführt sind, lehrt, zeigen dieselben noch einen systematischen Gang, der darauf hinzuweisen scheint, dass die bis zur dritten Potenz fortschreitende Reihe die Beobachtungen noch nicht in genügender Weise darstellt. Es lag deshalb nahe, die Potenzreihe noch weiter fortzusetzen und die Beobachtungen darzustellen durch die Form:

$$A = \frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \delta t^4.$$

Zur Vereinfachung der Rechnung genügt es jedoch, für den Coefficienten δ, der nur noch einen ausgleichenden Character besitzt, von vorneherein einen festen Werth anzunehmen. Mehrere Ausgleichungsversuche liessen als wahrscheinlichsten Werth

$$\delta = + 0{,}000\,000\,000\,401\,209$$

erscheinen. Unter Zugrundelegung dieses Coefficienten ergiebt ein erneuter Ausgleich der Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$V_t = V_0 (1 - 0{,}000\,087\,389\,t + 0{,}000\,008\,496\,18\,t^2 - 0{,}000\,000\,068\,093\,1\,t^3 + 0{,}000\,000\,000\,401\,209\,t^4)$$

wo t die Temperatur gemessen nach der Wasserstoffscale bedeutet.

Führt man diese Werthe in die Beobachtungsgleichungen ein, so erhält man die in den Spalten 2 aufgeführten übrigbleibenden Fehler, welche

$$\Sigma(p\,v^2) = 3699{,}9 \times 10^{-12}$$

und den wahrscheinlichen Fehler einer Beobachtung vom Gewichte 10:

$$r_B = \pm 1{,}37 \times 10^{-6},$$

d. h. $= \pm 1.37$ Mikroliter pro Liter ergeben.

III. Die absolute Ausdehnung des Wassers.

Bezeichnet man den Ausdehnungsofficienten des Wassers mit q, den des Glases mit $g = a + b\,t$; sei ferner V_0 das

Digitized by Google

Volumen des Ballons bis zum Eispunkte, v_0 das Volumen des Rohres vom Eispunkte bis zum Stande der Wasserkuppe bei t^0; beide V_0 und v_0 gemessen bei 0^0, so ist:

$$(V_0 + v_0)(1 + g\,t) = V_0(1 + q\,t) \text{ oder:}$$

$$\frac{v_0}{V_0} = \frac{(q-g)\,t}{1 + g\,t}.$$

v_0 / V_0 ist diejenige Grösse, die wir oben mit

$$A = \frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha\,t + \beta\,t^2 + \gamma\,t^3 + \delta\,t^4$$

bezeichnet haben; also wird:

$$A = \frac{(q-g)\,t}{1 + g\,t},$$

woraus sich der absolute Ausdehnungsofficient des Wassers:

$$q = \frac{A}{t}(1 + g\,t) + g \tag{1}$$

ergiebt.

Die Ausdehnung des Jenaer Glases 16^{III} ist neuerdings von Hrn. Prof. Thiesen und mir [1]) in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt worden. Wir fanden in der Scale des Wasserstoffthermometers linear

$$l_t = l_0(1 + 10^{-6} \times 7{,}707\,t + 10^{-6} \times 0{,}003\,64\,t^2)$$

woraus sich die kubische Ausdehnung ergibt:

$$v_t = v_0(1 + 10^{-6} \times 23{,}121\,t + 10^{-6} \times 0{,}011\,10\,t^2) \tag{2}$$

und somit

$$g_{100} = 0{,}000\,024\,231. \tag{3}$$

Mittelst dieses letzten Werthes ergiebt sich durch die Formel 1) die wahre Ausdehnung des Wassers für 100^0, wenn man nach p. 445 setzt:

$$A = 0{,}0\,40\,8059$$

im Werthe

$$q = 0{,}000\,433\,36$$

also

$$V_{100} = V_0 \times 1{,}043\,336,$$

oder wenn man das Volumen im Minimum, also bei $3{,}960^0$ gleich 1 setzt

---

1) M. Thiesen u. K. Scheel, Zeitschr. f. Instr.-Kde. **12.** p. 293. 1892.

Digitized by Google

$$V_{100} = 1{,}043\,466 \pm 0{,}000\,004$$

und somit das specifische Gewicht

$$s_{100} = 0{,}958\,345.$$

Vergleicht man dies Resultat mit den ebenfalls durch dilatometrische Messungen gefundenen Werthen von

Pierre: 1,043 950
Kopp: 1,043 300
Jolly: 1,043 160

und dem daraus folgenden Mittel

1,043 470,

so ergiebt sich, dass die nur 4 Mikroliter betragende Differenz gegenüber dem von mir gefundenen Werthe völlig innerhalb der Unsicherheit des Mittelwerthes liegt und dass das von Pierre gefundene Resultat wesentlich zu gross sein dürfte.

Dagegen ergeben die hydrostatischen Wägungen die Ausdehnung des Wassers für 100° nach

Hagen: 1,042 970
Matthiessen: 1,043 160,

im Mittel:

1,043 065,

also einen sehr viel kleineren Werth. Da nach den neueren hydrostatischen Wägungen von Hrn. Thiesen und Hrn. Marek auch bei niederen Temperaturen die Werthe von Hagen wesentlich zu klein sind, so dürfte eine neue hydrostatische Bestimmung der Ausdehnung für 100° der von mir nach der dilatometrischen Methode gefundenen ziemlich nahe kommen.

Um die absolute Ausdehnung des Wassers im Intervall von 0° bis 33° zu erhalten, setzen wir in die Formel 1) der vorigen Seite für A und g ihre Werthe ein. Vernachlässigt man die Glieder höherer Ordnung, so wird:

$$q = (a + \alpha) + (b + \beta + a\,\alpha)\,t + (\gamma + a\,\beta + \alpha\,b)\,t^2 + \delta\,t^3;$$

oder wenn man für α β γ δ die Werthe von p. 462 und für a und b gemäss der obigen Discussion für die Ausdehnung des Jenaer Glases:

$$a = +\ 23{,}121 \times 10^{-6}$$
$$b = +\ \ 0{,}011\,10 \times 10^{-6}$$

Digitized by Google

einführt, so wird (nach der Wasserstoffscale):

$$q = [-64{,}268 + 8{,}505\,26\,t - 0{,}067\,897\,7\,t^2 + 0{,}000\,401\,209\,t^3] \times 10^{-6}$$

und somit das Volumen V_t ausgedrückt durch das Volumen V_0 bei 0^0

$$V_t = V_0[1 - 0{,}000\,064\,268\,t + 0{,}000\,008\,505\,26\,t^2 - 0{,}000\,000\,067\,897\,7\,t^3 + 0{,}000\,000\,000\,401\,209\,t^4],$$

woraus sich das Minimum des Volumens bei 3,960 zu

$$V_{3{,}960} = 0{,}999\,874\,8$$

ergiebt.

In der folgenden Tabelle sind die Dichten des Wassers, wie sie sich aus der letzten Formel ableiten lassen, im Verhältniss zur Dichte bei $3{,}960^0$ angegeben, denen zur Vergleichung die entsprechenden Werthe von Thiesen und Marek beigefügt sind.

Dichte des Wassers.

Wasserstoffscala Temperatur	Scheel	Thiesen	Marek	Mittel	Abweichung vom Mittel in Einheiten d. 7. Stelle		
					Scheel-Mittel	Thiesen-Mittel	Marek-Mittel
0	0,999 8748	8696	8767	8737	+ 11	− 41	+ 30
1	9306	9278	9314	9299	+ 7	− 21	+ 15
2	9699	9704	9700	9701	− 2	+ 3	− 1
3	9929	9935	9928	9931	− 2	+ 4	− 3
4	1,000 0000	0000	0000	0000	0	0	0
5	0,999 9918	9916	9919	9918	0	− 2	+ 1
6	9684	9685	9688	9686	− 2	− 1	+ 3
7	9303	9307	9312	9307	− 4	0	+ 5
8	8777	8778	8792	8782	− 5	− 4	+ 10
9	8112	8107	8128	8116	− 4	− 9	+ 12
10	7309	7296	7327	7311	− 2	− 15	+ 16
11	6373	6351	6391	6372	+ 1	− 21	+ 19
12	5305	5273	5321	5300	+ 5	− 27	+ 21
13	4109	4067	4123	4100	+ 9	− 33	+ 23
14	2789	2738	2797	2775	+ 14	− 37	+ 22
15	1347	1290	1347	1328	+ 19	− 38	+ 19
16	0,998 9786	9722	9776	9761	+ 25	− 39	+ 15
17	8108	8041	8087	8079	+ 29	− 38	+ 8
18	6314	6242	6282	6279	+ 35	− 37	+ 3
19	4412	4333	4365	4370	+ 42	− 37	− 5
20	2399	2321	2339	2353	+ 46	− 32	− 14
21	0280	0211	0205	0232	+ 48	− 21	− 27
22	0,997 8057	7996	7972	8008	+ 49	− 12	− 36
23	5731	5683	5639	5684	+ 47	− 1	− 45
24	3305	3270	3207	3261	+ 44	+ 9	− 54

Digitized by Google

Wasserstoffscala Temperatur	Scheel	Thiesen	Marek	Mittel	Abweichung vom Mittel in Einheiten d. 7. Stelle		
					Scheel-Mittel	Thiesen-Mittel	Marek-Mittel
25	0,997 0781	0749	0681	0737	+ 44	+ 12	− 56
26	0,996 8161	8121	8061	8114	+ 47	+ 7	− 53
27	5445	5401	5353	5400	+ 45	+ 1	− 47
28	2637	2595	2558	2597	+ 40	− 2	− 39
29	0,995 9737	9704	9679	9707	+ 30	− 3	− 28
30	6746	6731	6720	6732	+ 14	− 1	− 12
31	3667	3660	3682	3670	− 3	− 10	+ 12
32	0502						
33	0,994 7250						

In weiteren Spalten sind der Mittelwerth aus den Resultaten von Thiesen, Marek und mir, sowie die Abweichung aller drei Beobachter von diesem Mittel aufgeführt.

Diese Zusammenstellung lehrt, dass die Differenzen der Resultate, namentlich auch der nach verschiedenen Methoden ermittelten auf eine erträgliche Grösse herabgemindert sind; sie zeigen, dass im Intervall zwischen 0° und 30°, wenn man den Mittelwerth von allen drei Beobachtern zu Grunde legt, die Ausdehnung des Wassers bis auf wenige Mikroliter pro Liter nunmehr bekannt ist.

Digitized by Google

VII. *Eine Methode zur Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe und der Ausdehnung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen;* von *B. Galitzine.*

(Hierzu Tafel VI Fig. 15.)

Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe.

Die Frage der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe ist von vielen Physikern experimentell und theoretisch behandelt worden. Die wichtigsten Untersuchungen darüber verdanken wir Cahours[1]), Bineau[2]), Regnault[3]), Fairbairn und Tait[4]), Hirn[5]), Horstmann[6]), Herwig[7]), Avenarius[8]), Ansdell[9]), Wüllner und Grotrian[10]), Schoop[11]), Ramsay und Young[12]), Cailletet und Mathias[13]), Perot[14]), Battelli[15]) u. a.

In eine Besprechung und Kritik derselben ist nicht mein Zweck, hier einzugehen; nur bemerke ich, dass, während einige der erwähnten Forscher ihre Untersuchungen auf niedrige Temperaturen beschränkt haben, andere, wie z. B. Avenarius

1) Cahours, Compt. rend. **20.** p. 51. 1845.
2) Bineau, Ann. de chim. et de phys. (3) **18.** p. 226. 1846.
3) Regnault, Mém. de l'acad. **26.** p. 200.
4) Fairbairn u. Tait, Phil. Mag. (4) **21.** p. 230. 1861.
5) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur. Paris 1862.
6) Horstmann, Lieb. Ann. Suppl. **6.** p. 51. 1868.
7) Hernig, Pogg. Ann. **137.** p. 19 u. 592. 1869; **141.** p. 83. 1870.
8) Avenarius, Bull. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pétersburg. **22.** p. 378. 1876; Mél. phys. et chim. **9.** p. 647. 1876.
9) Ansdell, Proc. R. Soc. **30.** p. 117. 1879.
10) Wüllner u. Grotrian, Wied. Ann. **11.** p. 545. 1880.
11) Schoop, Wied. Ann. **12.** p. 550. 1881.
12) Ramsay u. Young, Phil. Trans. **1.** p. 123. 1886; **2.** p. 1. 1886; Trans. chem. soc. p. 790. 1886; Proc. R. soc. of London. **42.** 1887; Phil. Mag. **23.** p. 435. 1887; **24.** p. 196. 1887; Journ. chem. soc. of London. **299.** p. 755. 1887; Proc. R. soc. **54.** p. 387. 1888.
13) Cailletet u. Mathias, Journ. de phys. (2) **5.** p. 549. 1886.
14) Perot, Ann. de chim. et de phys. (6) **13.** p. 145. 1888.
15) Battelli, Sulle proprietà termiche dei vapori. **1.** Torino 1889, bei Loescher; auch N. Cim. (3) **30.** p. 235. 1891.

Digitized by Google

und Battelli sie bis zu höheren, sogar bis zur kritischen Temperatur fortgesetzt haben. Die Kenntniss der Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen ist für die Ausbildung einer rationellen Theorie der Flüssigkeiten von besonderem Interesse. Leider liegen, infolge der experimentellen Schwierigkeiten der Untersuchung, verhältnissmässig wenig Beobachtungsresultate vor. Letzthin hat Battelli eine werthvolle und weit umfassende Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Dämpfe unternommen, die vieles Interessante schon an den Tag gebracht hat; doch ist sein Verfahren mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft und nimmt auf jeden Fall ziemlich viel Zeit in Anspruch. Und da im allgemeinen alle Methoden, die bisher für hohe Temperaturen in Anwendung gekommen sind, etwas umständlich ausfallen, schien es mir sehr wünschenswerth, ein praktischeres und leicht durchführbares Verfahren aufzufinden, das zugleich zuverlässige Zahlenwerthe zu liefern im Stande sei.

Die folgende Methode, die principiell nicht viel von der Avenarius'schen[1]) abweicht, und welche sich theilweise in den Beobachtungen Nadeschdin's[2]) über das kritische Volumen wiederfindet, scheint mir diesen Ansprüchen genügen zu können.

Man denke sich ein kleines Glasrohr von etwa 4—6 cm Länge, dessen innerer Durchmesser ein Paar Millimeter beträgt, auf einer Seite zugeschmolzen, auf der anderen in eine Capillare ausgezogen. Man bringt in dasselbe eine gewisse Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit, setzt sie mittels eines Bunsen-Brenners in lebhaftes Verdampfen, sogar Sieden, um die Luft aus dem Röhrchen auszutreiben, und schmilzt es sodann zu. Durch Wägung kann man leicht die eingebrachte Menge Substanz Q sehr genau bestimmen; das entsprechende Volumen V des Röhrchens lässt sich auch ohne Schwierigkeit nach Beendigung der Versuche mittels Auswägungen mit Wasser oder Quecksilber ermitteln. $\Delta = Q / V$, welches ich in Folgendem als mittlere Dichte bezeichnen werde, wäre die Dichte der Substanz im Rohr, wenn sie dasselbe in homogener Weise ausfüllte. In der That haben wir unten

1) Avenarius, Mél. phys. et chim. **9.** p. 647. 1876.
2) Nadeschdin, Exner's Rep. **23.** p. 617—649. 1887.

Digitized by Google

Flüssigkeit und darüber gesättigten Dampf; die entsprechenden absoluten Dichtigkeiten mögen durch ϱ, resp. δ, bezeichnet werden:

$$\delta < \Delta < \varrho.$$

Ist Δ kleiner als die kritische Dichte, so wird bei fortgesetztem Erwärmen des Röhrchens Folgendes eintreten: Die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf wird ihre Stelle im Rohre ändern. Wie diese Aenderungen für andere Zwecke zu verwerthen sind, werden wir in Folgendem sehen. Doch muss bei hinreichend höherer Temperatur das Flüssigkeitsniveau bei fortgesetztem Erwärmen schliesslich allmählich herabsinken. Bei einer bestimmten Temperatur t, die zu notiren ist, werden die letzten Spuren Flüssigkeit verdampfen, und das Rohr wird mit gesättigtem Dampfe von der Dichte $\delta_t = \Delta$ gefüllt. Man erhält auf diese Weise zwei zugehörige Werthe von δ und t. Lässt man das Röhrchen sich langsam abkühlen, so kann man das Erscheinen der ersten Flüssigkeitstheilchen ebenfalls beobachten und daraus zwei weitere zugehörige Werthe von δ und t erhalten. Durch abwechselnde Erwärmung und Abkühlung des Versuchsrohres kann man sehr leicht und schnell sich ein reiches Zahlenmaterial verschaffen. Wiederholt man dieselben Beobachtungen für andere relative Füllungen, d. h. für andere Werthe von Δ, so kann man die Abhängigkeit der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes der zu untersuchenden Flüssigkeit von der Temperatur sogar bis zum kritischen Punkte ohne Schwierigkeit ermitteln.

Diese Methode, wie die zu ihrer Controlle angestellten Versuche gezeigt haben, hat sich in der That als eine sehr leicht durchführbare erwiesen, da sie wirklich nur minimale Hülfsmittel erfordert. Die Beobachtungen gehen verhältnissmässig rasch vor sich, was bei dem Verfahren von Avenarius nach seinen eigenen Angaben[1]) nicht der Fall war. Ausserdem hat man keine mühsamen Kalibrirungen auszuführen und braucht zu den Versuchen nur äusserst kleine Mengen der zu untersuchenden Substanz, die man zugleich im Versuchsrohre in reinem Zustande hat, und nicht, wie bei den meisten Methoden, mit Quecksilberdampf gemischt: ein Vortheil.

1) Avenarius, Mél. phys. et chim. **9.** p. 655. 1876.

Digitized by Google

der für hohe Temperaturen nicht zu unterschätzen ist. Das Verschwinden, resp. Wiedererscheinen der Flüssigkeit, lässt sich scharf beobachten.

Für niedrige Temperaturen ist diese Methode unzweckmässig; je höher aber die Temperatur, desto mehr gewinnt das Verfahren an Genauigkeit.

Die Hauptfehlerquelle bei solchen Beobachtungen besteht in Folgendem. Da bei hohen Temperaturen die Spannkraft der gesättigten Dämpfe der meisten Flüssigkeiten schon ziemlich beträchtlich ist, so sieht man sich gezwungen, auf dünnwandige Versuchsröhren zu verzichten; dabei ist aber zu befürchten, dass, der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Glases halber, bei abwechselnden Erwärmungen und Abkühlungen eine nicht unbedeutende Differenz zwischen der wirklichen Temperatur des Dampfes und der an dem Thermometer abgelesenen sich herausstellen wird; und zwar wird bei Erwärmungen die Temperatur des Dampfes niedriger, bei Abkühlungen höher, als die der äusseren Hülle. Diese Fehlerquelle, mit welcher alle Beobachtungen der kritischen Temperatur nach der gewöhnlichen optischen Methode ebenfalls behaftet sind, kann dadurch eliminirt werden, dass man die Temperatur nur äusserst langsam variiren lässt, oder, indem man die Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten in gewissen engen Grenzen variirt, diejenigen Werthe der Temperatur durch graphische Extrapolation aufsucht, die einer Nullgeschwindigkeit entsprechen, was auch vorzuziehen ist.

Eine andere Fehlerquelle könnte in der Adhäsion des Dampfes an den inneren Wänden des Versuchsrohres bestehen; indess, wie die Beobachtungen Wüllner's[1]) gezeigt haben, hat schon bei niedrigen Temperaturen die Adhäsion keinen merklichen Einfluss. Wollte man etwa auch diese Fehlerquelle berücksichtigen, so brauchte man nur dieselben Beobachtungen mit einem Versuchsrohr von anderem inneren Durchmesser auszuführen.

Die Ausdehnung des Glasgefässes selber, wie klein sie auch ist, kann man ebenfalls ohne Schwierigkeit berücksichtigen.

---

1) Wüllner, Lehrb. d. exp. Phys. **3.** p. 760. 4. Aufl. 1885.

Digitized by Google

Auf einen Umstand muss ich noch aufmerksam machen. Die Bestimmungen der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe sind wegen des möglichen Eintretens eines Verflüssigungsverzuges, auf den viele schon aufmerksam gemacht haben[1]), immer etwas unsicher. Dieser Verflüssigungsverzug soll bekanntlich von der Gestalt der Isotherme in der Nähe des Condensationspunktes unmittelbar abhängen. Es ist also zu erwarten, dass bei der vorher beschriebenen Methode diejenigen Dampfdichten, welche bei der Abkühlung des Versuchsrohres erhalten werden, wenn sie auch auf eine Nullabkühlungsgeschwindigkeit reducirt sind, etwas zu gross ausfallen werden.

Zur Controlle dieser Methode sind, dank der freundlichen Unterstützung des Hrn. Prof. Sokolow, in dem physikalischen Laboratorium der Universität zu Moskau Versuche mit Aetherdampf von Stud. P. Stepanoff und unter meiner unmittelbaren Anweisung ausgeführt worden, die ich hier in aller Kürze wiedergeben werde.

Der benutzte Aether war über Natrium destillirt und von Kahlbaum in Berlin bezogen.

Die Erwärmung der Versuchsröhre geschah gewöhnlich mittels einer besonderen Art des Magnus'schen Luftbades, das aus drei Kästen bestand und mit einem Rührer versehen war. Das Ganze (mit Brennern) war noch von einer Eisenblechhülle umgeben. Die Erwärmung des Luftbades sollte dabei nicht ganz von unten, sondern etwas von der Seite geschehen. Auf diese Weise konnte man eine viel gleichmässigere Temperaturvertheilung erzielen und das scheinbare Sieden der Flüssigkeit im Rohre, eine bei solchen Versuchen bekannte Erscheinung, vollständig vermeiden. Die benutzten Thermometer, von Dr. Geissler's Nachf. F. Müller in Bonn geliefert, waren in $^1/_5{}^0$ getheilt und mit einer Correctionstabelle der technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg versehen.

Es sind sechs verschiedene Röhren untersucht worden: für jedes Rohr sind mehrere Beobachtungsreihen bei ver-

1) Vgl. z. B. van der Waals, Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881; Wüllner u. Grotrian, Wied. Ann. **11.** p. 545–604. 1880; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27.** p. 508. 1886; Blümcke, Wied. Ann. **36.** p. 911. 1889, u. a. Auch Wüllner, Lehrb. der Exp. Phys. **3.** p. 704—706. 785. 4. Aufl. 1885.

Digitized by Google

schiedenen Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten, die man klein zu halten versuchte, gemacht worden. Man notirte dabei die Zeit und die entsprechende Temperaturablesung. Mit diesen Daten konnte man diejenige Temperatur aufsuchen, welche einer Nullgeschwindigkeit entsprach, wobei also die Temperaturdifferenz zwischen Flüssigkeit und Hülle gleich Null sein sollte.

Es hat sich dabei in der That erwiesen, dass auch nach allen Reductionen die Temperatur des Wiedererscheinens der Flüssigkeit etwas niedriger liegt, als die Temperatur, bei welcher die letzten Spuren Flüssigkeit verdampfen, was auch nach dem Vorhergesagten nichts Auffallendes darbietet[1]); doch ist der Unterschied jedenfalls klein, wie die folgenden Zahlen beweisen:

Temperatur: 118°, 139°, 163°, 174°, 195° C.

Temperaturdifferenz: 1,6°, 1,4°, 1,2°, 0,6° (?), 0° C.

Wegen der Kleinheit dieser Zahlen könnte man sich im allgemeinen mit mittleren Werthen der Temperatur begnügen. Der Fehler, den man dabei vielleicht begehen könnte, wird im allgemeinen kleiner als 1° sein.

In folgender Tabelle sind die schliesslichen Resultate dieser Beobachtungen zusammengestellt.

δ bedeutet die absolute Dichtigkeit und s das specifische Volumen des gesättigten Aetherdampfes (in Kubikcentimeter für 1 g Substanz).

Nummer des Versuchsrohres	Temperatur	δ	s
II	194,9° C.	0,1969	5,08
I	173,8° „	0,0963	10,39
III	173,4° „	0,0944	10,60
IV	163,2° „	0,0716	13,98
V	138,6° „	0,0429	23,33
VI	118,2° „	0,0278	35,99

Um diese Zahlen mit anderen Versuchsergebnissen zu vergleichen und dadurch ein Urtheil über die Genauigkeit und Zulässigkeit der Methode zu gewinnen, habe ich die folgenden

1) Vielleicht ist diese Erscheinung theilweise durch das langsame Herabrinnen der Flüssigkeit an den Gefässwänden bedingt.

Digitized by Google

Curven aufgetragen (vgl. Taf. VI, Fig. 15). Die Abscissen stellen die Temperaturen und die Ordinaten die entsprechenden specifischen Volumina s des gesättigten Aetherdampfes dar. Die obere Curve (B) gibt die Beobachtungen Battelli's[1]), die untere (A) diejenigen Avenarius'[2]) und die Curve S diejenigen Stepanoff's[3]) wieder. Die Curve C ist nach den Angaben Clausius'[4]) gezeichnet worden, der diese Zahlen nach seiner Theorie aus den Angaben Sajontschewsky's berechnet hat. Man sieht, dass die Angaben Stepanoff's im allgemeinen gut mit denjenigen Battelli's übereinstimmen, welche jedenfalls als die sorgfältigsten Beobachtungen über diesen Gegenstand zu betrachten sind.

Es möge hier noch bemerkt werden, dass die zwei Werthe von s, welche sehr nahe liegenden Temperaturen entsprechen (173,8 und 173,4), obgleich sie mit ganz verschiedenen Rohren erhalten worden sind, eine sehr gute Uebereinstimmung miteinander zeigen, wie die Curve (S) uns lehrt.

Es würde also vielleicht nicht zu gewagt sein, wenn man aus allem Vorhergesagten den Schluss ziehen würde, dass die hier beschriebene Methode, die jedenfalls leicht und schnell ausführbar ist, für hohe Temperaturen auch auf Genauigkeit Anspruch machen kann.

Ueber die Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten ist eine Frage, die eine sehr umfangreiche Literatur besitzt. Doch beschränken sich die meisten Untersuchungen auf verhältnissmässig niedrige Temperaturen, wobei also die zu untersuchenden Flüssigkeiten unter dem Drucke der äusseren Atmosphäre sich befanden. Beobachtungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen sind nur in begrenzter Anzahl vorhanden, jedenfalls, weil sie besondere experimentelle Schwierigkeiten darbieten, obgleich es andererseits nicht zu leugnen ist, dass sie für die Theorie des flüssigen Zustandes

1) Battelli, Sulle proprietà etc. p. 65.

2) Avenarius, Bull. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pétersbourg. **22.** p. 378—389. 1876; Mél. phys. et chim. **9.** p. 662. 1876.

3) Vgl. vorige Tabelle.

4) Clausius, Wied. Ann. **14.** p. 701. 1881.

Digitized by Google

von besonderer Wichtigkeit sind. Die bedeutendsten Untersuchungen über diesen Gegenstand gehören Drion[1]), Hirn[2]), Avenarius[3]), Jouk[4]), Kannegiesser und Djatschewsky[5]), Grimaldi[6]), R. Schiff[7]) u. a. an.

Bei einigen dieser Beobachtungen war der auf der Flüssigkeit lastende Druck constant gehalten, bei den anderen war er dagegen variabel und zwar immer gleich der Spannkraft des gesättigten Dampfes der zu untersuchenden Flüssigkeit bei der zugehörigen Temperatur, was auch rationeller ist, da man dabei von jeder Willkür in der Auswahl des constanten Druckes frei ist. Die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung der Ausdehnung von Flüssigkeiten sind bei hohen Temperaturen sehr umständlich. Da aber solche Untersuchungen, wie gesagt, von besonderer Wichtigkeit sind, und ein sehr begrenztes Zahlenmaterial über diesen Gegenstand vorliegt, so möchte ich hier folgende Untersuchungsmethode vorschlagen, welche, obgleich sie nicht auf dieselbe Genauigkeit, wie die dilatometrischen Methoden, Anspruch machen kann, doch ihrer Einfachheit halber vielleicht nicht ohne Interesse und Nutzen sein wird. Sie schliesst sich der früher besprochenen Methode zur Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe unmittelbar an und verlangt, wie diese, nur sehr wenige Hülfsmittel, indem sie zugleich mit kleinen Substanzenmengen zu arbeiten gestattet; dazu hat sie den Vortheil, dass man dabei von graduirten Röhren mit den sie begleitenden Kalibrirungen vollständig absehen kann, was beim ersten Blick vielleicht auffällig erscheinen kann.

1) Drion, Ann. de chim. et de phys. (3) **56.** p. 5. 1859.

2) Hirn, Ann. de chim. et de phys. (4) **10.** p. 32. 1867.

3) Avenarius, Bull. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pétersbourg. **24.** p. 525—533; Mél. phys. et chim. **10.** p. 697. 1877; Beibl. **2.** p. 211. 1878.

4) Jouk, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **13.** p. 239. 1881; Beibl. **6.** p. 86. 1882.

5) Kannegiesser u. Djatschewsky, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **16.** p. 304. 1884; Beibl. **8.** p. 808, 1884.

6) Grimaldi, Atti della R. Ac. dei Lincei (3) **8.** 1. Juni 1884; Beibl. **8.** p. 805. 1884; Atti dell'Ac. Gioenia di Catania (3) **18.** p. 1. 1885; Beibl. **10.** p. 473. 1886; Rend. della R. Ac. dei Lincei. p. 231. 1886; Beib. **11.** p. 136. 1887.

7) R. Schiff, Chem. Ber. **18.** p. 1538. 1885; Beibl. **9.** p. 601. 1885.

Digitized by Google

Denkt man sich wie früher ein kleines Röhrchen vom Volumen V, in welchem die Menge Q der zu untersuchenden Substanz sich befindet. Die mittlere Dichte sei, wie früher:

$$\Delta = \frac{Q}{V}. \tag{1}$$

Ein Theil der Substanz, sei es q, befindet sich in dampfförmigem Zustande und nehme das Volumen v ein. Das Volumen der eigentlichen Flüssigkeit sei v_1. Die entsprechenden absoluten Dichtigkeiten seien, wie früher, durch δ und ϱ bezeichnet, wobei δ nach Ausführung der früher beschriebenen Beobachtungen jetzt als bekannte Function der Temperatur vorauszusetzen ist. Bezeichnet man durch ϱ_0 die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei 0° C., so ist

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{\varphi(t)}, \tag{2}$$

wo $\varphi(t)$ eine unbekannte Function der Temperatur bedeutet, die eben aufzufinden ist, und welche nichts anderes als die gesuchte thermische Ausdehnung der Flüssigkeit darstellt, und zwar für den Fall, dass dieselbe unter dem Drucke ihrer eigenen gesättigten Dämpfe sich befindet.

Von den Aenderungen des Volumens V des Versuchsrohres wollen wir zunächst absehen.[1]) Dann wird beim allmählichen und fortgesetzten Erwärmen im allgemeinen Folgendes eintreten: Das Flüssigkeitsvolumen wird sich allmählich vermehren ($dv_1/dt > 0$), wobei zugleich eine gewisse Menge Substanz aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand übergehen wird. Je höher die Temperatur, desto grösser wird diese verdampfende Menge. Erwärmt man die ganze Masse noch weiter, so wird diejenige Temperatur t_m, die eben zu notiren ist, eintreten, bei welcher dieses Verdampfen die thermische Ausdehnung vollständig compensirt, wobei also das Flüssigkeitsniveau seine höchste Stelle im Versuchsrohr einnimmt ($dv_1/dt = 0$). Lässt man die Temperatur noch weiter steigen, so übernimmt die Verdampfung die leitende Rolle, und die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf fängt an zu sinken ($dv_1/dt < 0$). Man erhält auf diese Weise zwei zugehörige Werthe von Δ und t_m. Durch abwechselnde Erwärmung und Abkühlung des

1) Diese Aenderungen sind nicht schwer zu berücksichtigen.

Digitized by Google

Versuchsrohres in der Nähe von t_m kann man sich rasch ein ganzes System von Werthen von Δ und t_m verschaffen. Dabei sind dieselben Vorsichtsmaassregeln zur Elimination der Temperaturdifferenz zwischen Flüssigkeit und äusserer Hülle, die bei der Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe schon besprochen worden sind, ebenfalls zu treffen.

Wiederholt man dieselben Versuche für andere Werthe von Δ, so bekommt man andere t_m, was uns in den Stand setzt, den Gang der unbekannten Function $\varphi(t)$ zu bestimmen, wie es aus der Theorie dieser Versuche leicht zu erkennen ist.

Die Temperatur t_m muss in der That der folgenden Bedingung genügen:

$$\frac{dv_1}{dt} = 0. \tag{3}$$

Nun ist

$$v_1 = (Q - q)\frac{1}{\varrho}. \tag{4}$$

$$V = v_1 + v = (Q - q)\frac{1}{\varrho} + q \cdot \frac{1}{\delta}.$$

Daraus

$$Q - q = \varrho \frac{Q - V\delta}{\varrho - \delta},$$

oder wegen (1)

$$Q - q = V\varrho \frac{\Delta - \delta}{\varrho - \delta}.$$

Setzten wir das in (4) ein, so folgt wegen (2)

$$v_1 = V \frac{\Delta - \delta}{\frac{\varrho_0}{\varphi(t)} - \delta}. \tag{5}$$

Die Formel (3) führt jetzt unmittelbar auf folgende Bedingungsgleichung:

$$\frac{\frac{d\varphi}{dt}}{\varphi(1 - \varkappa\varphi)} - \frac{\frac{d\delta}{dt}}{\Delta - \delta} = 0. \tag{6}$$

Hierin bedeutet $\varkappa$ das Verhältniss Δ / ϱ_0. Diese Grösse hat zugleich einen sehr einfachen physikalischen Sinn. Da δ bei 0° im allgemeinen sehr klein ist, so bedeutet $\varkappa$ denjenigen Bruchtheil des ganzen Volumens V, welcher bei 0° C. von der Flüssigkeit eingenommen wird.

Digitized by Google

Wenn man die beschränkende Annahme von der Constanz von V fallen liesse, so würde man statt (6) auf eine Gleichung von der folgenden Form geführt:

$$\frac{dq}{dt} + A_t q + B_t q^2 = 0, \tag{7}$$

wo A_t und B_t ebenfalls bekannte Functionen der Temperatur sind. Man kann aber die Aenderungen von V, da sie immer sehr klein sind, noch in einfacher Weise berücksichtigen.

Lassen wir jedoch die Gleichung (7) bei Seite und beschränken wir uns nur auf die Besprechung der Gleichung (6).

Wenn die Function q bekannt wäre, würde Gleichung (6) uns diejenige Temperatur liefern, bei welcher für ein gegebenes Δ das Flüssigkeitsniveau seine höchste Stelle im Versuchsrohre erreicht. In unserem Falle aber kennen wir aus den Beobachtungen die zugehörigen Werthe von Δ und t_m. Um daraus die thermische Ausdehnung der zu untersuchenden Flüssigkeit zu erhalten, braucht man nur für q irgend eine von den vielen vorgeschlagenen Functionen anzunehmen, die die Ausdehnung von Flüssigkeiten darstellen sollen. Man nehme entweder eine einfache parabolische Formel mit zwei oder drei Constanten, die jedoch nur in einem bestimmten Temperaturintervall angewandt werden darf, oder noch besser, die Avenarius'sche Formel[1])

$$q(t) = a - b \log (t_k - t),$$

wo t_k die kritische Temperatur bedeutet.

Jedes Paar zugehöriger Werthe von Δ und t_m gibt uns dabei wegen der Formel (6) eine Bedingungsgleichung, welche unmittelbar zur Bestimmung einer von den in der Ausdehnungsformel vorkommenden Constanten verwerthet werden kann. Je mehr Beobachtungen gemacht sind, desto vollständiger wird man den Gang der Function q, d. h. die Ausdehnung der Flüssigkeit, bei hohen Temperaturen kennen.

Ich möchte noch bemerken, dass die Gleichung (6) sich unmittelbar integriren lässt. Man wird dabei auf eine Function

1) Avenarius, Bull. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pétersbourg. **24.** p. 525—533; Mél. phys. et chim. **10.** p. 697. 1877; Beibl. **2.** p. 211. 1878.

Digitized by Google

$$\Omega(t, \Delta) = \frac{1 - \varkappa\varphi}{\varphi} \cdot \frac{1}{\Delta - \delta}$$

geführt, deren Betrachtung einige Vortheile darbietet. Die Bedingung, dass Ω ein Minimum ist, liefert uns den zu Δ gehörigen Werth von t_m. Wird $\Omega = 0$, so heisst dies, dass das ganze Versuchsrohr mit Flüssigkeit gefüllt ist; wenn dagegen $\Omega = \infty$, so ist das Röhrchen mit gesättigtem Dampfe gefüllt. Es ist auch leicht zu erkennen, dass, damit die hier beschriebenen Beobachtungen möglich seien, Δ zwischen gewissen Grenzen liegen muss. Ich habe die Function Ω für verschiedene Δ berechnet und graphisch dargestellt, um mir eine ungefähre Vorstellung von ihrem Gange zu verschaffen; dabei benutzte ich für $\varphi(t)$ die von Avenarius für Aethyläther gegebene Formel.

Daraus ergaben sich folgende Werthe von Δ und t_m, die bloss als annäherungsweise richtig zu betrachten sind und nur zur Orientirung mitgetheilt werden mögen.

$(\varrho_0 = 0{,}736)$.

$\varkappa$	Δ	t_m
0,22	0,162	90° C.
0,24	0,177	118° „
0,26	0,191	140° „
0,28	0,206	153° „
0,30	0,221	160° „
0,31	0,228	165° „
0,32	0,236	170° „

Man könnte wohl geneigt sein, zu glauben, dass die hier besprochene Methode nicht im Stande sei, genaue Resultate zu liefern, da die Temperatur, bei welcher das Flüssigkeitsniveau seine höchste Stelle im Versuchsrohre erreicht, sich nicht scharf beobachten lässt. Doch kann man durch einen einfachen Kunstgriff die Empfindlichkeit der Methode beliebig vergrössern; man braucht nur diejenige Stelle des Versuchsrohres, wo das Maximum zu erwarten ist, in eine Capillare auszuziehen, da man an die Gestalt des Versuchsrohres gar nicht gebunden ist.

Ich möchte zum Schlusse noch bemerken, dass dieselben Röhrchen, welche zur Bestimmung der Ausdehnung der

Digitized by Google

Flüssigkeit dienen, indem man die Temperatur noch weiter steigen lässt, nach der früher besprochenen Methode auch die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes liefern können.

Hat man den Gang der Functionen ϱ und δ' vollständig untersucht, so kann man noch die folgende Frage lösen. Man trage die Flüssigkeits- und Dampfcurve auf ein Coordinatennetz auf und suche nach dem Punkte, wo beide Curven sich schneiden. Man erhält daraus die kritische Temperatur und die kritische Dichte.[1])

Moskau, Physik. Labor. der Universität.

---

1) Vgl. Cailletet u. Mathias, Journ. de phys. (2) **6.** p. 414. 1887; Amagat, Journ. de phys. (3) **1.** p. 288. 1892; Mathias, Compt. rend. **115.** p. 35. 1892 u. a.

Digitized by Google

VIII. *Ueber strahlende Energie; von B. Galitzine.*

§ 1. Einleitung.

Auf Grund der tiefgreifenden Ideen Faraday's hat Maxwell seine Theorie der Dielectrica entwickelt[1]), womit er durch Identificiren von electrischen und Lichtschwingungen zu dem Schluss gekommen ist[2]), dass ein Lichtstrahl in der Richtung seiner Fortpflanzung einen gewissen Druck ausüben muss, welcher numerisch der in der Volumeneinheit enthaltenen Energie gleich ist. Eine Hälfte dieser Energie ist in electrischer, die andere in electromagnetischer Form vorhanden.

Durch eine ganz andere Betrachtungsweise, nämlich sich auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik stützend, ist Bartoli[3]) zu demselben Schlusse gelangt. Seine Abhandlung ist höchst interessant und die Art, deren er zum Beweise der *Existenz* eines solchen Lichtdruckes sich bedient, insbesondere wie sie in der späteren Abhandlung Boltzmann's[4]) wiedergegeben ist, jedenfalls einwurfsfrei. Doch ist sein Vorgehen bei der numerischen Berechnung dieses Druckes P meiner Ansicht nach nicht mehr zulässig. Bartoli denkt sich nämlich eine absolut reflectirende und leere Kugel, deren Radius gleich R sei. In der Mitte derselben befinde sich eine absolut schwarze Kugel von sehr kleinem Radius r. Sei Q die Menge Energie, welche auf die Flächeneinheit der äusseren Hülle in der Zeiteinheit fällt. Dann soll bei Verkleinerung des Radius R um δR, nach Bartoli die innere Kugel die Wärmemenge $q = 2\,Q\,/\,V\,.\,4\,\pi\,R^2\,.\,\delta\,R$ bekommen, wo V die Fortpflanzungs-

1) Maxwell, Traite d'électricité et de magnétisme. (5) **1.** p. 163. Paris 1885—1889.

2) Maxwell, l. c. **2.** 495.

3) Bartoli, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore e sopra il radiometro di Crookes. Firenze. Le Monnier. 1876. Auch N. Cim. (3) **15.** p. 193—202. 1884; Exn. Rep. **21.** p. 198—207. 1885.

4) Boltzmann, Wied. Ann. **22.** p. 33. 1884.

Digitized by Google

geschwindigkeit des Lichtes bedeutet. $2Q/V$ stellt dabei die in der Volumeneinheit enthaltene Energie dar. Ob dieselbe sich so einfach berechnen lässt, ist ohne weiteres nicht einleuchtend. Für den Fall eines Cylinders stellt jedenfalls das Product aus der jeden normalen Cylinderschnitt treffenden Energiemenge mit $2/V$ *nicht* die in der Volumeneinheit enthaltene Energie dar, wie wir später in der That sehen werden. Schon Boltzmann [1]) bemerkte, dass Bartoli den Einfluss der Seitenstrahlen nicht mit berücksichtigt zu haben scheint.

Nun sagt Bartoli weiter: da die innere Kugel ihre Energie um q vermehrt hat, so muss dabei eine dieser Energie gleiche Arbeit $P . 4\pi . R^2 \delta R$ geleistet werden. Es folgt daraus

$$P = \frac{2Q}{V}.$$

Dieser Schluss scheint mir nicht richtig zu sein, obgleich das Endresultat, welches man, wenn man die Sache anders behandelt, erhält, sich von der Bartoli'schen Formel nur durch einen constanten Factor unterscheidet. Unser System besteht nämlich jetzt aus der innern schwarzen Kugel und dem zwischen den beiden Kugeln vorhandenen Raum, welcher ebenfalls einen Vorrath von Energie besitzt. [2]) Es soll bei Verkleinerung der äusseren Hülle Arbeit geleistet werden, nicht etwa weil die Energie des absolut schwarzen Körpers sich dabei vermehrt hat, — denn alles was die innere Kugel an Energie gewinnt, ist dem zwischen den beiden Kugeln liegenden Raume entzogen, — sondern weil die in dem ganzen System vorhandene Energie dabei von einer niedrigen zu einer höheren Temperatur übergeht.

Boltzmann [3]) hat sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt. Bedeute E die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit ausgestrahlte Wärme (Boltzmann bezeichnet sie mit $q(t)$), so findet er für den Lichtdruck P auf eine absolut reflectirende Wand den folgenden Ausdruck

---

1) Boltzmann, Wied. Ann. **22.** p. 35. 1884.

2) Vgl. Thomson, Compt. rend. **39.** p. 529. 1854; Phil. Mag. (4) **9.** p. 36. 1855.

3) Boltzmann, l. c.

Digitized by Google

$$P = \frac{\pi}{V}\left[T\int\frac{\frac{dE}{dT}}{T}\,dT - E\right]$$

oder

$$P = \frac{\pi}{V}\left[T\int\frac{\frac{dE}{dT}}{T^2}\,dT\right],$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet. Die Integrationsconstante setzt er $= 0$. Diese Formel gestattet, wenn man irgend ein Strahlungsgesetz annimmt, den Druck P numerisch zu berechnen. Die Herleitung der Boltzmann'schen Formel ist eine ganz strenge, obgleich ich mit dem Werth des numerischen Factors nicht einverstanden bin. Die Sache lässt sich in einfacherer Weise behandeln, wie ich in der Folge zeigen werde.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine Abhandlung Lebedew's [1]) aufmerksam machen, der eine sehr interessante Anwendung des Maxwell-Bartoli'schen Satzes gemacht hat, indem er die Abstossungskraft infolge der Strahlung mit der allgemeinen Gravitation verglichen hat. [2])

§ 2. Herleitung der Formel für den Lichtdruck P.

Denken wir uns einen leeren Cylinder AB, von der Länge h, dessen Wände und Grundfläche B absolut reflectirend sind, und in dem B nach Art eines Stempels verschiebbar ist. A ist ein absolut schwarzer Körper, der nach Bedarf durch eine absolut reflectirende Wand ersetzt werden kann.

Die Grösse der Grundflächen des Cylinders sei der Einfachheit wegen $= 1$.

Bezeichnen wir durch ε das Emissionsvermögen unseres schwarzen Körpers, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Flächeneinheit in einer Secunde in normaler Richtung aussendet. In einer Richtung, die den Winkel φ mit der Normale zu der Fläche bildet, wird das Emissionsvermögen kleiner und zwar $= \varepsilon\cos\varphi$. Um die ganze von der Flächeinheit in

1) Lebedew, Wied. Ann. **45**. p. 292. 1892.
2) Vgl. auch Koláček, Wied. Ann. **39**. p. 254. 1890.

Digitized by Google

der Zeiteinheit ausgestrahlte Wärmemenge E zu bekommen, brauchen wir nur folgendes Integral zu bilden [1]):

$$E = 2\pi\varepsilon\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\varphi \sin\varphi \, d\varphi = \pi\varepsilon, \tag{1}$$

ε, ebenso wie E, sind dabei nur Functionen der absoluten Temperatur T. [2])

Berechnen wir jetzt die Energiemenge „e" in der Volumeneinheit unseres Cylinders, wenn die schwarze Fläche A die Temperatur T hat. Denken wir uns zuerst den Cylinder als unbegrenzt nach rechts, und bedeute e' die in diesem Falle in der Volumeneinheit enthaltene Energiemenge.

Es ist offenbar

$$e = 2e'. \tag{2}$$

Würde unsere Fläche die ganze Energiemenge E in normaler Richtung aussenden, so hätte man

$$e' = \frac{E}{V}$$

oder

$$e = \frac{2E}{V}.$$

In der That aber wird die Wärmemenge $2\pi\varepsilon \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi$ unter einem Winkel, der zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt, ausgestrahlt. Die Geschwindigkeit V_φ, mit welcher diese Energie sich parallel der Cylinderaxe fortpflanzt, ist den Reflexionsgesetzen zufolge, gleich $V\cos\varphi$. Die Energiemenge in der Volumeneinheit wird also grösser sein, und zwar ist beim Eintreten des Beharrungszustandes

$$e' = 2\pi\varepsilon\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{V_\varphi} d\varphi = 2\pi\varepsilon\frac{1}{V} = \frac{2E}{V}$$

oder wegen (2)

$$e = \frac{4E}{V}, \tag{3}$$

e ist ebenfalls nur eine Function von T (Kirchhoff). E be-

1) Vgl. z. B. Wüllner, Lehrb. der Exp.-Phys. **3.** p. 238. 4. Aufl. 1885.
2) Vgl. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109.** p. 275. 1860.

Digitized by Google

deutet die Energiemenge, die durch jeden Cylinderschnitt in der Zeiteinheit in einer Richtung hindurchgeht. Um nun die in der Volumeneinheit enthaltene Energie zu bekommen, muss man, wie man sieht, dieselbe nicht etwa mit $2 / V$, sondern mit $4 / V$ multipliciren. (Vgl. Einleitung.)

Sei P der auf die Grundfläche B ausgeübte Druck, so ist

$$P = T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{de}{dT}\,dT - e.$$

Erster Beweis.

Liege der Stempel B unmittelbar bei A an, und behalte A zunächst die constante Temperatur T. Man bewege dann den Stempel B äusserst langsam um die Strecke h. Die dem System zugeführte Wärme, wenn A etc. eine verschwindende Masse besitzt, sei Q.

$$Q = e\,h + Ph.$$

Alle auf Wärme sich beziehenden Grössen sind in mechanischen Einheiten ausgedrückt.

Bringe man jetzt A allmählich auf die Temperatur 0, so wird alle Energie aus dem Cylinder auf andere Körper übergehen. Ist das geschehen, so schiebe man B ohne Arbeitsleistung zu A wieder zurück. Der Vorgang ist umkehrbar, und da A eine verschwindende Masse besitzt, so liefert uns der zweite Hauptsatz die folgende Gleichung:

$$\frac{Q}{T} = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

$$\frac{e+P}{T}.h = \int_0^T \frac{h\,\frac{de}{dT}}{T}\,dT \tag{4}$$

oder

$$P = T\int_0^T \frac{\frac{de}{dT}}{T}\,dT - e, \tag{5}$$

was zu beweisen war.

Digitized by Google

Diese Formel unterscheidet sich jedoch durch einen constanten Factor von der Boltzmann'schen. Es wäre nämlich, wenn man e durch seinen Werth aus (3) ersetzte,

$$P = \frac{4}{V}\left[T\int_0^T \frac{1}{T}\cdot\frac{dE}{dT}\,dT - E\right]. \tag{6}$$

Nach Boltzmann dagegen

$$P = \frac{\pi}{V}\left[T\int\frac{1}{T}\frac{dE}{dT}\,dT - E\right] \tag{6'}$$

Zweiter Beweis.

Sei B schon um die Strecke h verschoben, und befinde sich A bei der Temperatur T. Nehmen wir als unabhängige Vabriabeln T und h.

Es fragt sich nun, wie viel Wärme dQ man dem System zuführen muss, wenn T sich um dT und h um dh vermehrt. Die geleistete Arbeit ist dabei $P\,dh$. Es ist

$$dQ = d(he) + P\,dh$$

oder

$$dQ = (e+P)\,dh + h\frac{de}{dT}\,dT.$$

Die Vermehrung der Entropie dS wird also

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{e+P}{T}\,dh + \frac{h}{T}\frac{de}{dT}\,dT.$$

Hieraus, aus dem zweiten Hauptsatze, nach dem dS ein vollständiges Differential sein soll, und da e nur eine Function von T ist, folgt

$$\frac{dP}{dT} - \frac{P}{T} = \frac{e}{T}. \tag{7}$$

Diese Gleichung ist eine unmittelbare Folge der Gleichung (4), aus welcher sie durch Differentiation entsteht. Integrirt man Gleichung (7), so findet man

$$P = T\left[C + \int_0^T \frac{e}{T^2}\,dT\right]$$

oder

$$P = T\left[C_1 + \int_0^T \frac{1}{T}\frac{de}{dT}\,dT\right] - e. \tag{8}$$

Digitized by Google

Um diese Formel in Einklang mit Formel (5) zu bringen, braucht man nur die Constante $C_1 = 0$ zu setzen, was auch vollständig zulässig erscheint. Wir werden in der That später sehen, dass P proportional zu e ist. Ist dann e für ∞ kleine T proportional irgend einer Potenz von $T (e = A T^n)$, so ist die Annahme $C_1 = 0$ offenbar gleichbedeutend mit der Bedingung $n > 1$.

Dritter Beweis. Dieser Beweis beruht auf der Betrachtung eines complicirteren Kreisprocesses, welcher sich von dem Boltzmann'schen principiell nicht unterscheidet. Ich habe nur eine kleine Aenderung angebracht und weitere Schlüsse aus der Gleichung, welche den ersten Hauptsatz der Thermodynamik darstellt, gezogen.

Sei der Stempel B bei A. Bewege sich jetzt B um die Strecke h_1, während die Temperatur von A immer gleich T_1 gehalten wird. Die verbrauchte Wärme sei Q_1. Dann ist, wie im ersten Falle

$$Q_1 = e_1 h_1 + P_1 h_1 ,$$

e_1 und P_1 bedeuten die in der Volumeneinheit enthaltene Energie und den Licht- resp. Wärmedruck bei der Temperatur T_1.

Ersetze man jetzt A durch eine absolut reflectirende Wand, und bewege man den Stempel B noch weiter bis zur Entfernung h_2. Es wird dabei immer eine gewisse Arbeit τ geleistet; da aber der Vorgang ein adiabatischer ist, so muss die Temperatur allmählich von T_1 auf T_2 sinken.

$$\tau = \int_{h_1}^{h_2} P \, d h. \tag{9}$$

Das Princip der Erhaltung der Energie gibt uns:

$$e_1 h_1 - e_2 h_2 = \int_{h_1}^{h_2} P \, d h, \tag{10}$$

oder für eine ∞ kleine Verschiebung

$$- d(e h) = P \, d h. \tag{10'}$$

Ist das geschehen, so kann man: 1. entweder die reflectirende Wand A durch einen absolut schwarzen Körper ersetzen, ihn auf die Temperatur 0 allmählich bringen und dann

den Stempel B ohne Arbeitsleistung zu A zurückschieben, oder 2. den schwarzen Körper bei der constanten Temperatur T_2 halten und dann den Stempel B unter dem constanten Druck P_2 zu A zurückbringen (Vorgang von Boltzmann). Der letzte Process besteht in der Erwärmung von A auf T_1; wir setzen aber seine Masse als verschwindend klein voraus. In beiden Fällen ist der Kreisprocess umkehrbar. Der zweite Hauptsatz liefert uns also, noch mit Rücksicht auf Formel (4), das folgende Gleichungssystem:

$$(11)\quad \frac{e_1 + P_1}{T_1} h_1 = h_1 \int_0^{T_1} \frac{1}{T} \frac{de}{dT} dT = \frac{e_2 + P_2}{T_2} h_2 = h_2 \int_0^{T_2} \frac{1}{T} \frac{de}{dT} dT.$$

Es folgt daraus

$$\frac{e_2 + P_2}{T_2} . h_2 - \frac{e_1 + P_1}{T_1} h_1 = 0$$

oder

$$d\left(\frac{e + P}{T} . h\right) = 0$$

$$d(e\,h) + P\,dh + h\,dP - \frac{h}{T}(e + P)\,dT = 0,$$

oder wegen (10′)

$$\frac{dP}{dT} - \frac{P}{T} = \frac{e}{T}.$$

Wie kehren auf diese Weise zur Gleichung (7) zurück.

Gleichung (10′) setzt uns in den Stand, die Beziehung zwischen T und h für adiabatische Vorgänge aufzufinden.

Da e und folglich auch P nur Functionen von T sind, so folgt aus (10′)

$$(12)\quad h \frac{dT}{dh} = - \frac{e + P}{\frac{de}{dT}}$$

oder wegen (7)

$$(13)\quad h \frac{dT}{dh} = - T \frac{\frac{dP}{dT}}{\frac{de}{dT}}.$$

Man erhält diese Formel auch durch Vergleichung der zwei Integrale in Gleichung (11).

Digitized by Google

Es ist nämlich

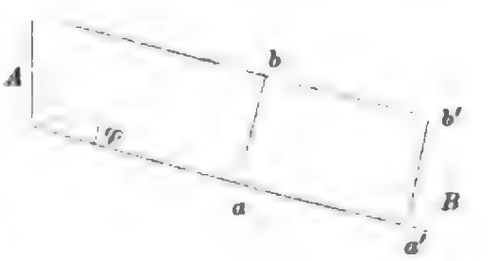
$$d\left\{h\int_0^T \frac{1}{T}\frac{de}{dT}dT\right\} = 0$$

$$dh\int_0^T \frac{1}{T}\frac{de}{dT}dT. + h\frac{1}{T}\frac{de}{dT}dT = 0$$

oder

$$h\frac{dT}{dh} = -\frac{e+P}{\frac{de}{dT}}.$$

Um die Ausdrücke (5) und (13) näher verwerthen zu können, müsste man die Abhängigkeit des Strahlungsvermögens von der absoluten Temperatur kennen. Könnte man aber auf irgend welche Weise eine directe Beziehung zwischen P und e auffinden, so könnte man durch Integration der Gleichung (7) das unbekannte Strahlungsgesetz unmittelbar ermitteln. Das Bartoli'sche Verfahren halte ich, wie früher gesagt, für unzulässig. Eine Beziehung zwischen P und e auf rein mechanischem Wege aufzufinden ist mir nicht gelungen. Freilich hat auch Maxwell nach seinem eigenen Zugeständniss [1]) es nicht so weit bringen können. Die gesuchte Beziehung lässt sich jedoch auf Grund der Principien der electromagnetischen Lichttheorie aufstellen, und zwar durch eine einfache Anwendung der Grundanschauungen Maxwell's auf unseren Fall, wie es zuerst Boltzmann gezeigt hat. [2]). Ich möchte die Boltzmann'sche Beziehung nur ein wenig anders begründen.



Wir wissen, dass ein Lichtstrahl in der Richtung seiner Fortpflanzung einen gewissen Druck ausübt, der numerisch der in der Volumeneinheit enthaltenen Energie gleich ist. Wird der Strahl vollständig reflectirt, so ist der Druck zweimal so gross. Sei allgemeiner s die Grösse der strahlenden Fläche A. Betrachten wir diejenigen Strahlen, welche unter dem Winkel φ

1) Maxwell, Traite d'électricité et de magnétisme **1.** p. 174. 1885.
2) Boltzmann, Wied. Ann. **22.** p. 291. 1884.

Digitized by Google

ausgesandt werden. Den Gesetzen der Reflexion zufolge werden sie unter demselben Winkel die andere Grundfläche B unseres *geraden* Cylinders treffen, was auf der Figur schematisch dargestellt ist. Die Menge der unter dem Winkel φ ausgestrahlten Energie ist gleich

$$dE = 2\pi\varepsilon \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi \, . \, s.$$

Wir können uns denken, das alle diese Strahlen dieselbe Richtung haben. Sie üben auf „$a\,b$“ oder auf „$a'\,b'$“, welche senkrecht zu ihrer Fortpflanzungsrichtung stehen, einen gewissen Druck dp' aus, welcher gleich $dE/ab\,.\,V$ sein soll.

Da $ab = s\cos\varphi$ ist, so folgt

$$dp' = \frac{2\pi\varepsilon}{V} \sin\varphi \, d\varphi.$$

Jedem Flächenelement von $a'b'$ entspricht ein Flächenelement von B, welches um $1/\cos\varphi$ grösser ist. Deshalb ist die Kraft, welche auf die Flächeneinheit von B wirkt, um $\cos\varphi$ mal kleiner als dp'. Ausserdem bildet diese Kraft den Winkel φ mit der Normale zu B. Es folgt daraus, dass der auf B ausgeübte Druck

$$dp = dp' \cos^2\varphi$$

ist. Ist B eine absolut reflectirende Wand, so muss man, um den ganzen Druck zu erhalten, den vorigen Ausdruck mit 2 multipliciren und über alle Werthe von φ, von $\varphi = 0$ bis $\varphi = \pi/2$, integriren.

$$P = 2\frac{2\pi\varepsilon}{V}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\varphi \,.\, \sin\varphi \, d\varphi,$$

oder wegen (3)

$$P = \tfrac{1}{3}e. \tag{14}$$

Formel (14) stellt die gesuchte Beziehung dar.

Wir sehen in der That, dass P zu e proportional ist. Ersetzen wir mittels (14) P durch e in Formel (7), so folgt mit Rücksicht auf die Gleichungen (1) und (3)

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{4\varepsilon}{T}$$

oder

$$\varepsilon = AT^4. \tag{15}$$

Digitized by Google

Das ist nichts anderes als das Stefan'sche Strahlungsgesetz [1]), welches sich also aus den Principien der Thermodynamik und aus der electromagnetischen Lichttheorie unmittelbar ableiten lässt, wie es Boltzmann zuerst gezeigt hat.

Wir haben ebenfalls

$$P = C T^4. \tag{16}$$

Von dieser Gleichung werden wir später Gebrauch machen.

Die Formel (14) gibt uns jetzt die Möglichkeit, die Beziehung zwischen h und T näher festzustellen. Es folgt aus (13)

$$h \frac{dT}{dh} = -\frac{T}{3}$$

oder

$$T = C_1 \frac{1}{\sqrt[3]{h}}. \tag{17}$$

C_1 bestimmt sich aus den Anfangsbedingungen der Aufgabe.

Wir sehen also, dass bei adiabatischen und umkehrbaren Vorgängen, wie die früher betrachteten, die Temperatur sich in umgekehrtem Verhältniss zur cubischen Wurzel aus dem Volumen ändert.

§ 3. Die Bedeutung der absoluten Temperatur.

Die in der Volumeneinheit unseres bestrahlten Cylinders enthaltene Energie hängt unmittelbar von der Gesammtheit aller von der absolut schwarzen Fläche bei der Temperatur T ausgesandten electrischen Schwingungen ab, die man jedoch nicht durch ihre Wellenlänge, welche, je nach der Natur des äusseren Mediums, eine veränderliche Grösse ist, sondern durch ihre Periode oder Anzahl in einer Secunde n characterisiren muss. Ist $T = 0$, so ist $n = 0$ anzunehmen. Fängt aber T an zu wachsen, so kommen immer neue Schwingungen hinzu. Jeder Temperatur entspricht dabei eine maximale Schwingung n_{max}, welche der absolut schwarze Körper bei der gegebenen Temperatur auszusenden noch im Stande ist. n_{max} ist offenbar eine Function von T.

$$n_m = \omega(T). \tag{18}$$

Denken wir uns nur einen Strahl vorhanden. (Die gesammte in der Volumeneinheit enthaltene Energie ergibt sich

1) Stefan, Wien. Ber. **79.** p. 423. 1879.

Digitized by Google

leicht durch Integration nach φ). Gehe man von der Betrachtung der allgemeinen Gleichungen für das electromagnetische Feld aus, so muss die in einem Punkte wirkende electrische Kraft F_n, welche einer bestimmten Schwingungszahl entspricht, eine periodische Function der Zeit sein. Sei die entsprechende Amplitude a_n. Hätte man eine constante Kraft, so wäre die in der Volumeneinheit enthaltene Energie

$$w = \frac{1}{8\pi} k F^2, \tag{19}$$

wo k die Dielectricitätsconstante des äusseren Mediums bedeutet.

In unserem Falle ist aber F variabel. Jedem F_n entspricht dabei eine besondere Dielectricitätsconstante k_n, doch ist die in der Volumeneinheit enthaltene Energie für diese besonderen Schwingungen offenbar proportional zu a_n^2. Da k für alle Schwingungen im Vacuum gleich 1 zu setzen ist, so ergibt sich die ganze in der Volumeneinheit enthaltene Energie e, als eine Summe von der folgenden Form:

$$e = \text{const.} \Sigma a_n^2,$$

wo n auf alle diejenigen Schwingungen, welche unser Körper bei der Temperatur T auszusenden vermag, auszudehnen ist.

a_n^2 ist eine Function von T und n.

$$a_n^2 = f(T, n). \tag{20}$$

Die Function f hängt unmittelbar von der Vertheilung der Energie im normalen Spectrum ab, wo ich unter Spectrum die Gesammtheit aller Schwingungen verstehe.

Ist die Energie in continuirlicher Weise im Spectrum vertheilt, so verwandelt sich das vorige Summationszeichen in ein Integralzeichen.

Bedeutet $\varphi(n)\,dn$ die Wahrscheinlichkeit, solche Strahlen zu treffen, deren Schwingungszahl zwischen n und $n + dn$ liegt, so folgt:

$$e = \text{const.} \int_0^{n_m = \omega(T)} f(n, T) \cdot \varphi(n)\, dn. \tag{21}$$

Für einen absolut schwarzen Körper, der also keine selective Absorption besitzt, ist $\varphi(n)$ wohl constant zu

Digitized by Google

setzen. Lassen wir jedoch Gleichung (21) in ihrer allgemeineren Form.

Es folgt hieraus wegen (15), (1) und (3)

$$T^4 = \text{const.} \int_0^{\omega(T)} f(n, T)\, \varphi(n)\, dn. \tag{22}$$

Der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck ist eine Grösse, welche dem Quadrate der entsprechenden electrischen Verschiebung (electrical displacement) proportional ist.

Wir erhalten also das folgende Resultat. Die absolute Temperatur hängt unmittelbar von der Gesammtheit aller electrischen Verschiebungen ab, und zwar ist die vierte Potenz der absoluten Temperatur der Summe der Quadrate aller electrischen Verschiebungen[1]) direct proportional.

Gleichung (22) gestattet noch eine andere Aufgabe zu formuliren. Differentirt man sie nach T, so folgt

$$T^3 = \text{const.} \left[\int_0^{n_m = \omega(T)} \frac{\partial f(n, T)}{\partial T} \varphi(n) dn + f(n_m, T) \varphi(n_m) \frac{d\omega}{dT} \right].$$

Ist die Function f bekannt, d. h. kennt man vollständig die Vertheilung der Energie im Spectrum, so wird man auf eine Gleichung von der Form

$$\frac{d\omega}{dT} = F(\omega, T)$$

geführt, woraus man die unbekannte Function ω ermitteln kann.

Die umgekehrte Aufgabe lässt sich leider nicht lösen, d. h. die Kenntniss der Function ω belehrt uns nicht über die Vertheilung der Energie im Spectrum, da $\partial f(n, T) / \partial T$ nicht gleich Null gesetzt werden darf.[2])

---

1) Für Vacuum gerechnet.

2) Vgl. über diesen Gegenstand die folgende Literatur. Draper, Phil. Mag. (3) **30.** p. 345. 1847; Knoblauch, Pogg. Ann. **70.** p. 205 u. 337. 1847; Jaques, Inaug.-Diss. John's Hopkins Univ. Baltimore, Press. J. Wilson and Son. 1879; Beibl. **3.** p. 865. 1879; Stefan, Wien. Ber. **79.** p. 423. 1879; Crova, Ann. de chim. et de phys. (5) **19** p. 472—550. 1880; Langley, Compt. rend. **92.** p. 701. 1881; **93.** p. 140. 1881, und spätere Abhandlungen: Desains, Compt. rend. **94.** p. 1144.

Digitized by Google

§ 4. Abhängigkeit des Strahlungsvermögens von dem umgebenden Medium.

Setzen wir jetzt voraus, dass unser bestrahlter Cylinder irgend einen diathermanen Körper enthält, dessen Dielectricitätsconstante für die betreffenden Schwinguugen gleich k_n sei. Da die Temperatur dieselbe ist, so haben wir auch jetzt dieselben Schwingungen wie im vorigen Falle, nämlich von $n = 0$ bis $n_m = \omega(T)$.

Gleichung (19) lehrt uns, dass die durch jeden Querschnitt des Cylinders hindurchgehende Energie für jede besondere Strahlenart um k_n mal grösser wird, indem das äussere Medium ebenfalls an dem Schwingungszustande theilnimmt. Da ausserdem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V_n jeder Gattung von Strahlen kleiner ist als im Vacuum, so wird für jede Strahlenart die in der Volumeneinheit vorhandene Energie um $k_n V / V_n$ mal grösser. Bedeutet e_k die totale in der Volumeneinheit enthaltene Energie, so folgt, wie im § 3, dass

$$e_k = \text{const.} \int_0^{n_m = \omega(T)} k_n \frac{V}{V_n} f(n, T)\, q\,(n)\, d\,n, \tag{23}$$

Die Constante behält dabei denselben Werth wie in der Gleichung (21), welche also nur als ein specieller Fall dieser allgemeinen Gleichung (23) zu betrachten ist.

1882; **95.** p. 433. 1882; **97.** p. 689 u. 732. 1883; Lecher, Wied. Ann. **17.** p. 477. 1882; Christiansen, Wied. Ann. **19.** p. 267. 1883; Schleiermacher, Wied. Ann. **26.** p. 287. 1885; Bottomley, Beibl. **10.** p. 569. 1886; H. Weber, Wied. Ann. **32.** p. 256. 1887; Mathem.-naturw. Mitth. aus den Sitzungsber. d. Berl. Akad. **39.** p. 933 u. 565. 1888; Beibl. **14.** p. 897. 1890; Kövesligethy, Wied. Ann. **32.** p. 699. 1887; Astr. Nachr. Nr. 2805. p. 329. 1887; Abh. der ungar. Akad. der Wiss. **12.** Nr. 11; Mathem. u. naturw. Berichte aus Ungarn. **4.** p. 9. 1887; **5.** p. 20. 1887; **7.** p. 24. 1889; Beibl. **12.** p. 346. 1888; **14.** p. 116. 1890; W. Michelson. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (4) **19.** p. 79. 1887; (6) **21.** p. 87. 1889; Journ. de phys. (2) **6.** p. 467. 1887; Beibl. **14.** p. 277. 1890; Emden. Wied. Ann. **36.** p. 214. 1889; Graetz, Wied. Ann. **36.** p. 857. 1889; Lord Rayleigh, Phil. Mag. **27.** p. 460. 1889; Ferrel, Sill. Journ. (3) **39.** p. 137. 1890; Beib. **14.** p. 981. 1890; Edler, Wied. Ann. **40.** p. 531. 1890; Violle, Compt, rend. **114.** p. 734. 1892; Journ. de phys. (3) **1.** p. 298. 1892 u. a.

Digitized by Google

Sieht man von der Dispersion der verschiedenen Strahlen ab, so kann man statt k_n und V_n mittlere Werthe k und V_k einsetzen. Es folgt also

$$e_k = k \frac{V}{V_k} \cdot e ,$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen (1) und (3)

$$\frac{4\pi\varepsilon_k}{V_k} = k \frac{V}{V_k} e = k \frac{4\pi\varepsilon}{V_k} .$$

Daraus

$$\varepsilon_k = k\,\varepsilon .$$

Das ist nichts anderes, als das Clausius'sche Emissionsgesetz[1]), da man nach der electromagnetischen Lichttheorie vollständig berechtigt ist, wenn man, wie hier, von der Dispersion absieht, die Dielectricitätsconstante mit dem Quadrate des mittleren Brechungsexponenten zu identificiren.

Das Clausius'sche Emissionsgesetz erscheint also als eine nothwendige Folge der Grundanschauungen Maxwell's.

§ 5. Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Die früher angestellten Betrachtungen über die Bestrahlung eines Cylinders gestatten die innere Bedeutung des zweiten Hauptsatzes näher zu erkennen. Wir sind bei der Anführung des dritten Beweises für die Lichtdruckformel auf die Gleichung (10') gekommen. Der Vorgang war dabei ein adiabatischer, und er bestand darin, dass ein neuer Raum, oder sagen wir ein neues Volumen Lichtäthers dh die Energiemenge

$$dq = e\,dh$$

erhalten hat.

Diese Uebertragung von Energie auf eine neue Aethermasse ist, wie wir sehen, von einer gewissen Arbeitsleistung $P\,dh$ begleitet. Es sind zwei correlative Phänomene, wobei für ∞ kleine Verschiebungen nur $^1/_3$ der übertragenen Wärmemenge zur äusseren Arbeitsleistung verwendet werden kann.

Es ist in der That wegen (14)

$$\frac{dr}{dq} = \tfrac{1}{3} .$$

---

1) Vgl. Clausius, Die mechan. Theorie der Wärme. **1.** p. 335. Braunschweig 1887; auch Bartoli. N. Cim. (3) **6.** p. 265—276. 1880; Beibl. **4.** p. 889. 1880.

Digitized by Google

Die früher aufgestellten Gleichungen gestatten dasselbe Verhältniss für endliche adiabatische Verschiebungen zu berechnen. Es stellt sich dabei heraus, dass dieses Verhältniss nur Function der Anfangs- und Endtemperatur ist.

Aus derselben Gleichung (10′) geht hervor, dass, wenn wir eine gewisse Energiemenge auf eine kleinere Aethermasse concentriren wollen, dies nur unter Verwendung äusserer Arbeit geschehen kann, wobei der erste Hauptsatz fortwährend seine Gültigkeit behält. Hierin ist die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes näher zu erkennen.

Aus den Gleichungen (10) und (9) finden wir für eine endliche Verschiebung

$$e_1 h_1 - e_2 h_2 = \tau = U_1 - U_2 . \tag{24}$$

U_1 uud U_2 bedeuten die Energiemenge im Cylinder am Anfang und Ende des Vorganges.

Mit Rücksicht auf die Gleichungen (14), (16) und (17) folgt, dass

$$e h = 3 C C_1^3 T. \tag{25}$$

Setzen wir dies in (24) ein und bemerken dabei, dass $3 C C_1^3$ aus der Anfangsbedingung sich bestimmen lässt, so folgt

$$\tau = \frac{U_1}{T_1} (T_1 - T_2).$$

Die verwendbare Arbeit ist also dem Temperaturgefälle direct proportional (zweiter Hauptsatz). Nur für den Fall, dass $T_2 = 0$ ist, d. h. für den Fall, dass die gegebene Energiemenge U_1 sich auf eine ∞ grosse Aethermasse vertheilt (da wegen (17) nur für $h = \infty$, $T = 0$ ist), kann der ganze Vorrath von Energie in äussere Arbeit verwandelt werden.

Vergleichen wir noch zum Schlusse die vorhandenen Energiemengen am Anfang und Ende eines adiabatischen und *umkehrbaren* Vorganges miteinander. Es ist

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{e_1 h_1}{e_2 h_2},$$

oder wegen (25) und (17)

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{\frac{1}{\sqrt[3]{h_1}}}{\frac{1}{\sqrt[3]{h_2}}}.$$

Digitized by Google

Da h das Volumen v des Aethers, auf welche die gegebene Energiemenge vertheilt ist, darstellt, so lässt sich diese Gleichung in folgender Weise schreiben:

$$U\sqrt[3]{v} = \text{const.}$$

Das ist ein Satz, der wahrscheinlich noch weitere Verallgemeinerungen gestattet. Er sagt aus, dass bei adiabatischen und umkehrbaren Vorgängen der Vorrath an disponibler Energie der kubischen Wurzel aus dem Volumen, über welchem diese Energie vertheilt ist, umgekehrt proportional ist.

Es ist hier von der absoluten Temperatur gar nicht mehr die Rede, doch spricht dieser Satz eigentlich dasselbe aus, wie der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

§ 6. Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Bartoli'sche Verfahren ist nicht in allen seinen Einzelheiten zulässig.

2. Die Anwendung beider Hauptsätze der Thermodynamik gestatten den Lichtdruck, sowie auch die Temperaturänderungen bei adiabatischen und umkehrbaren Vorgängen zu berechnen. (Boltzmann.)

3. Die vierte Potenz der absoluten Temperatur ist der Summe der Quadrate aller electrischen Verschiebungen direct proportional.

4. Das Clausius'sche Emissionsgesetz ist eine unmittelbare Folge der Grundanschauungen Maxwell's.

5. Die Uebertragung von Energie auf neue Aethermassen ist bei umkehrbaren Vorgängen von Arbeitsleistung begleitet.

6. Bei umkehrbaren und adiabatischen Vorgängen ist der Vorrath an disponibler Energie der Kubikwurzel aus der Aethermasse, über welche diese Energie vertheilt ist, umgekehrt proportional.

Digitized by Google

IX. *Notiz über Wasserfallelectricität; von J. Elster und H. Geitel.*

Anknüpfend an die kürzlich in diesen Annalen erschienene Abhandlung von Hrn. Lenard: „Ueber die Electricität der Wasserfälle“ [1]) theilen wir im Folgenden einige Beobachtungen mit, die wir in den beiden letzten Jahren an Wasserfällen der Alpen angestellt haben, und durch welche das interessante Ergebniss der genannten Untersuchung, dass nämlich für die Electricitätserregung durch fallendes Wasser das positive Potentialgefälle über der Erdoberfläche nicht wesentlich ist, durchaus bestätigt wird.

Durch electroskopische Beobachtungen in der Kitzlochklamm bei Rauris im Juli vorigen Jahres, die uns, wie Hrn. Lenard, die starke Electricitätsentwickelung in dieser von dem electrischen Kraftfelde der Erde nahezu abgeschlossenen Schlucht zeigten, waren in uns Zweifel an der Richtigkeit der bis dahin auch von uns angenommenen Anschauung rege geworden, dass die Wasserfallelectricität wesentlich als Folge der normalen Electrisirung der Erdoberfläche aufzufassen sei. Immerhin schienen uns diese Beobachtungen an einem Wasserlaufe, der in seinem oberen Theile als in electrischer Beziehung nicht ausreichend geschützt betrachtet werden könnte, wegen der Möglichkeit einer Convection der electrischen Massen von den höher gelegenen Stufen des Falles zu den tieferen nicht unbedingt gegen jene Annahme entscheidend zu sein. Versuche an künstlichen Tropfenfällen (von Brunnenwasser) hatten zu keinem sicheren Resultate geführt. Zur weiteren Klärung der Frage nahmen wir daher für den Juli dieses Jahres die Untersuchung der electrischen Eigenschaften *vollständig unterirdisch* fliessender Wasserläufe in Aussicht. Wir wählten dazu die Fälle der Reka in den Höhlen von St. Canzian bei Triest.

---

1) Lenard, Wied. Ann **46.** p. 584. 1892.

Digitized by Google

Von den inzwischen abgeschlossenen entscheidenden Versuchen des Hrn. Lenard erhielten wir durch freundliche Mittheilung schon vor unserer Reise nach dort Kunde. Hiernach war eine negative Electrisirung auch der Höhlenluft in der Nähe schäumender Wasserstürze zu erwarten. Wir möchten die hierauf bezüglichen Wahrnehmungen kurz angeben.

Am 15. Juli d. J. fanden wir zunächst vor dem Eintritte der Reka in die Höhlen an dem sogenannten Oblasserfalle (am Grunde der 160 m tiefen Doline) die bekannte Entwickelung negativer Electricität. In den ersten domartig erweiterten Parthien der Höhle (dem Svettinadom), in der Höhe von einigen Metern über dem ruhig verlaufenden Flusse, ergab sich dagegen *keine* am Exner'schen Electroskop wahrnehmbare Spannung. Wir schliessen daraus, dass keine irgend in Betracht kommende Convection der aussen angesammelten electrischen Massen (etwa durch Aspiration der Luft durch die Strömung des Flusses) erfolgte. An dem stark spritzenden sechsten Wasserfalle (200 m vom Eingange entfernt) erhielten wir nun unmittelbar über der Reka, wie im Freien, wiederum hohe negative Luftelectricität, zu deren Messung das Electroskop nicht ausreichte. Zum Vergleich beobachteten wir nochmals an dem viel weniger bewegten achten Falle und fanden hier entsprechend weit kleinere Divergenzen. Bemerkenswerth ist noch, dass diese deutlichen Anzeichen von Electricitätserregung constatirt wurden, obgleich das Wasser der Reka, an sich wegen der Beschaffenheit des Flussbettes jedenfalls kalkhaltig, an diesem Tage noch durch einen vorhergegangen Gewitterregen stark getrübt war.

Es kann somit kein Zweifel sein, dass auch ganz ausserhalb des Wirkungsbereiches des oberirdischen Potentialgefälles liegende Wasserfälle in der Luft ihrer Umgebung negative Electricität verbreiten.

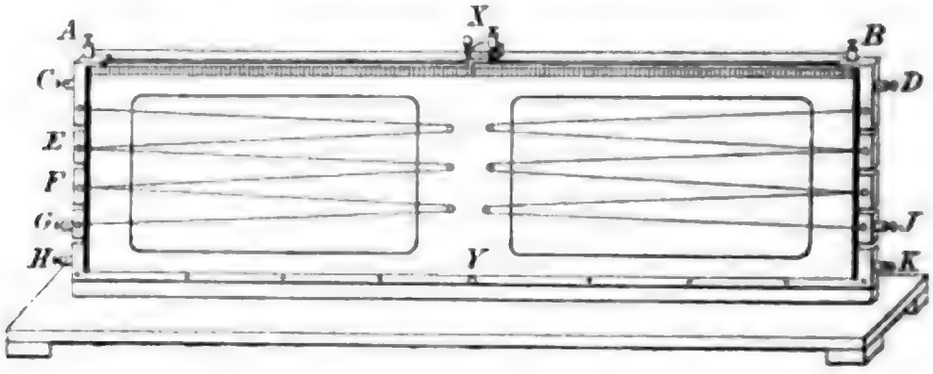
Wolfenbüttel, im August 1892:

X. *Apparat zur Demonstration der Wheatstone'schen Brückenanordnung; von A. Oberbeck.*

Bei dem Elementarunterricht in der Physik, sowie bei Experimentalvorlesungen leitet man gern die vorzuführenden Hauptgesetze aus Versuchen ab und lässt dann erst den Beweis durch Rechnung folgen.

Dementsprechend dient der hier zu beschreibende Apparat dazu:

1. Das Fundamentalgesetz der Wheatstone'schen Brücke aus einfachen und anschaulichen Versuchen zu folgern,



2. Messungen mit einer für die Vorlesung hinreichenden und wohl noch darüber hinausgehenden Genauigkeit auszuführen.

Derselbe ist so construirt, dass alle zu der eigentlichen Stromverzweigung gehörenden Theile (also mit Ausnahme der Kette und des Galvanometers) an einem verticalen Brette angebracht sind, sodass dieselben auch aus grösserer Entfernung sofort deutlich übersehen werden können. Auf der oberen Kante des Brettes ist zwischen den Klemmschrauben *A* und *B* der Messdraht (von 1 m Länge) ausgespannt (vgl. Figur). In einer Vertiefung der Kante verschiebt sich der Contact *X*, an welchem der Galvanometerdraht befestigt ist. Ein einarmiger Hebel drückt den Draht gegen eine Schneide. Die Stellung derselben kann durch einen Zeiger an einer vorn angebrachten, gröberen Theilung abgelesen werden, während ein zweiter Zeiger dem Experimentirenden gestattet, eine genaue Ablesung

Digitized by Google

an einer hinten befindlichen Millimeterscala vorzunehmen. Von *C* und *D* gehen auf beiden Seiten im Zickzack verlaufende Neusilberdrähte, jeder von ungefähr drei Meter Länge aus. Der Draht auf der linken Seite führt zu den Messingklötzen *E*, *F*, *G*. Dieselben, sowie alle übrigen Messingtheile, sitzen auf einer isolirenden Unterlage von Hartgummi. Wie bei den Widerstandskästen kann man die Klötze durch einen Stöpsel leitend verbinden und hierdurch das dazwischen liegende Drahtstück ausschalten. Die Anordnung des anderen Drahtes ist genau dieselbe. Die Klötze *G* und *H*, sowie *J* und *K* sind mit Klemmschrauben versehen. *H* und *K* sind durch einen breiten und dicken Streifen von Messingblech verbunden. In der Mitte desselben sitzt die Klemmschraube *Y*, von welcher die zweite Zuleitung zum Galvanometer geht. Als solches wurde gewöhnlich ein Beetz'sches Vorlesungsgalvanometer benutzt. Die Kette wird zunächst mit den Punkten *C* und *D* verbunden.

Man kann nun die folgenden Versuche anstellen:

1. Die Stöpsel zwischen *G* und *H* und zwischen *J* und *K* sind eingesetzt; die übrigen fehlen. Da jetzt auf beiden Seiten gleiche Widerstände sich befinden, so muss bei Stromlosigkeit des Galvanometers Contact *X* in der Mitte stehen. Bei Einsetzen des Stöpsels zwischen *C* und *E* hat man das Widerstandsverhältniss $1 : {}^2/_3$. Dementsprechend muss der Contact *X* verschoben werden. Durch weitere geeignete Stöpselungen kann man leicht die Widerstandsverhältnisse:

$$1 : 1,\ 1 : {}^2/_3,\ 1 : {}^1/_3,\ {}^2/_3 : {}^1/_3$$

herstellen und aus den Stellungen des Contactes, die zu beweisende Proportion ableiten.

2. Der Neusilberdraht links wird ausgeschaltet, dafür aber zwischen *G* und *H* ein bekannter Widerstand, etwa eine oder mehrere Einheiten eingesetzt. Mit diesen wurden die einzelnen Theile des rechten Neusilberdrahtes verglichen. Ebenso bestimmt man den Widerstand des Drahtes auf der linken Seite.

3. Sind die Neusilberdrähte auf beiden Seiten ausgeschaltet, so kann man durch Verbindung von *G* und *H* mit einem bekannten, von *J* und *K* mit einem unbekannten Widerstand eine Messung des letzteren vornehmen. Bei der Nachbar-

Digitized by Google

schaft der Klemmschrauben auf beiden Seiten bedarf man nur ganz kurzer Verbindungsdrähte.

4. Wird die Kette in G und J angehängt, so kann man durch Einschaltung beliebiger Stücke der Seitendrähte den Messdraht gewissermaassen nach der einen oder anderen Seite verlängern und überhaupt seinen Widerstand ungefähr um das Sechsfache vergrossern. Selbstverständlich kann der Apparat auch zu manchen anderen Anwendungen, z. B. zur Stromverzweigung und zur Vergleichung electromotorischer Kräfte verwandt werden.

Greifswald, 10. August 1892.

Digitized by Google

XI. *Zur Bestimmung des Coefficienten der Selbstinduction mit Hülfe des Electrodynamometers; von O. Troje.*

In Heft 27 der Electrotechn. Zeitschr. 1891 hat Hr. Puluj eine Electrodynamometermethode zur Bestimmung des Coefficienten der Selbstinduction mitgetheilt, welche denselben in den beiden von ihm untersuchten Fällen bis auf 2,1, bez. 5,4 Proc. des theoretischen Werthes zu messen gestattete.[1]) Zu gleichem Zwecke ist das Electrodynamometer bereits früher von Hrn. Oberbeck verwandt worden.[2]) Seine Methode gründet sich auf die eigenthümliche Eigenschaft des Electrodynamometers, dass dasselbe — mit seiner festen Rolle in den Hauptzweig mit seiner beweglichen in den Brückenzweig einer von sinusartigen Wechselströmen gespeisten Wheatstone'schen Drahtcombination geschaltet — keinen Ausschlag gibt, sobald die diese beiden Rollen durchfliessenden Wechselströme eine Phasendifferenz von $\pi/2$ haben. Unter der Annahme, dass nur ein Zweig der Combination eine Inductionsspirale enthält, ergibt sich hieraus eine einfache Formel für den Selbstinductionscoefficienten derselben, nach welcher Hr. Oberbeck eine Reihe von Messungen ausgeführt hat. Gegen diese lässt sich indess zweierlei einwenden: einmal leidet die Sicherheit der Resultate unter einer gewissen Inconsequenz, insofern Hr. Oberbeck im ersten Theile seiner Arbeit zu ihrer Erklärung die Annahme benutzt, dass die untersuchte Rolle gleichzeitig als Condensator wirkt, während im zweiten Theile von einer solchen Wirkung nicht weiter die Rede ist. Zweitens ist bei dieser Art der Beobachtung die lose Rolle stromdurchflossen; es bleibt daher fraglich, ob nicht auch *ihr* Selbstinductionscoefficient von Einfluss ist. Zwar handelt es sich bei ihm sicherlich, selbst wenn, wie anzunehmen, Hr. Oberbeck das von ihm verwandte Fröhlich'sche Instrument *mit* Eisenkern

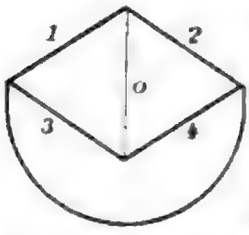
1) Vgl. die Anmerkung auf p. 506.
2) Oberbeck, Wied. Ann. 17. p. 816 u. 1040. 1882.

Digitized by Google

benutzt hat, nur um eine kleine Grösse; ob dieselbe indess vernachlässigt werden dürfe, darüber kann schliesslich nur der Versuch entscheiden.

Zur Prüfung beider Punkte sowie der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Oberbeck'schen Methode überhaupt habe ich nach ihr eine Anzahl von Messungen durchgeführt, bei welchen ich nach dem Beispiele Hrn. Puluj's Rollen benutzte, deren Form die Berechnung des Selbstinductionscoefficienten nach der Maxwell-Stefan'schen[1]) Formel gestattete. Als Resultat ergab sich, dass in den drei von mir untersuchten Fällen von einer Condensatorwirkung der Rollen abgesehen werden konnte, dass dagegen die Vernachlässigung der Selbstinduction in der beweglichen Rolle Fehler verursachte, welche in einzelnen Fällen bis 20 Proc. gingen. Andererseits stimmten die aus den Beobachtungen nach der *corrigirten* Oberbeck'schen Formel berechneten Werthe bei ungefähr 200 Stromwechseln pro Secunde — denselben Verhältnissen, unter welchen Hr. Puluj beobachtete — bei kleineren Selbstinductionscoefficienten bis auf 0,6 Proc., bei grösseren bis auf 1,1 Proc. mit der Theorie überein, Resultate, welche dieser Methode zumal für kleine Werthe ein Uebergewicht über ähnliche zu verleihen scheinen.

Ableitung der Formel. In der gezeichneten Wheatstone'schen Brücke enthalte der Hauptzweig einen Sinusströme liefernden Inductionsapparat und die feste Rolle des Electrodynamometers, der Zweig 0 die lose Rolle desselben mit dem Selbstinductionscoefficienten L_0. In Zweig 1 befinde sich die auf ihren Coefficienten L_1 zu untersuchende Inductionsspirale; die Zweige 2, 3 und 4 seien inductionslos. Capacitäten seien nirgend vorhanden. Nach Kirchhoff gelten dann zu einer beliebigen Zeit die Gleichungen



$$i_1 w_1 + i_0 w_0 - i_3 w_3 = - L_0 \frac{d i_0}{d t} - L_1 \frac{d i_1}{d t} \qquad J = i_1 + i_3 = i_2 + i_4$$

$$i_0 w_0 + i_4 w_4 - i_2 w_2 = - L_0 \frac{d i_0}{d t} \qquad i_1 = i_0 + i_2 .$$

Zur Integration setzt man nach Oberbeck am bequemsten zuerst für die momentane Intensität des Hauptstromes $J = e^{i\alpha t}$

1) Stefan, Wien. Ber. 88. p. 1201. 1883.

Digitized by Google

und für die Zweigströme $i_\lambda = k_\lambda e^{i\pi nt}$, wobei n die Anzahl der Stromwechsel pro Secunde und i im Exponenten $\sqrt{-1}$ bedeutet. Aus den fünf entstehenden linearen Gleichungen für die fünf Constanten k_λ berechnet sich dann k_0 in der Form $k_0 = a + bi$. Wird dann $J = e^{-i\pi nt}$ gesetzt, so folgt in gleicher Weise $k_0 = a - bi$. Ist daher

$$J = \cos n\pi t = \frac{e^{i\pi nt} + e^{-i\pi nt}}{2},$$

so wird die Intensität des Brückenzweiges

$$i_0 = \tfrac{1}{2}\left[(a+bi)\,e^{i\pi nt} + (a-bi)\,e^{-i\pi nt}\right] = a\cos n\pi t - b\sin n\pi t.$$

Das mittlere Drehungsmoment der beweglichen Rollle wird dann

$$D = \frac{1}{T}\int_0^T J.\,i_0\,dt = na\int_0^T \cos^2 n\pi t\,dt - nb\int_0^T \cos n\pi t \sin n\pi t\,dt = \frac{a}{2}.$$

Soll also die Rolle durch die Sinusströme keine Ablenkung erfahren, so muss $a = 0$ sein; oder ausgerechnet, es muss sein

$$L_1^2 + \frac{w_2 + w_4}{w_4}\cdot\frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_2 + w_4} L_0 L_1 = \frac{1}{\pi^2 n^2}\left(w_3\frac{w_2}{w_4} - w_1\right)(w' + w_1 + w_3),$$

wobei zur Abkürzung

$$w' = \frac{w_0(w_2 + w_4)}{w_0 + w_2 + w_4}$$

gesetzt ist. Aus dieser quadratischen Gleichung ist L_1 zu berechnen. Sie vereinfacht sich noch, wenn man $w_2 = w_4$ macht, in

$$L_1^2 + 2 L_0 L_1 \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_2 + w_4} = \frac{1}{\pi^2 n^2}(w_3 - w_1)(w' + w_1 + w_3),$$

nach welcher im Folgenden stets gerechnet ist. Für viele Fälle, besonders bei grösseren Werthen von w_1, wo dann auch w_2 und w_4 grösser gewählt werden müssen, genügt die Formel

$$L_1 = \frac{1}{\pi n}\sqrt{(w_3 - w_1)(w' + w_1 + w_3)} - \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_2 + w_4} L_0.$$

Digitized by Google

Das negative Glied auf der rechten Seite ist dasjenige, welches der Oberbeck'schen Formel fehlt.

Apparate und Vorversuche. Als Versuchsobject diente mir eine aus mehreren Stücken zusammengeleimte, dicke, kreisförmige Holzscheibe, welche ich mir nach den von Hrn. Sahulka [1]) angegebenen Dimensionen anfertigen liess. Sie hatte einen Durchmesser von 50 cm; in ihrem Rande befand sich eine genau 2 cm breite Nuth von rechteckiger Gestalt, welche zur Aufnahme des Drahtes bestimmt war. Den inneren Radius der Nuth bestimmte ich in der Weise, dass ich einen Streifen Telegraphenpapier, welcher durch ein Gewicht gespannt war, bis zum Uebereinandergreifen der Enden darin aufwickelte; ein feiner Nadelstich markirte dann zwei genau übereinander liegende Punkte. Der Streifen wurde unter gleicher Belastung horizontal ausgespannt und die Entfernung der beiden Marken gemessen. Das Verfahren, welches mehreremal wiederholt wurde, ergab eine schwach konische Gestalt der Grundfläche. Doch betrug die Differenz der gemessenen Radien weniger als 0,01 cm. In die Nuth wurden sodann unter straffem Anziehen zunächst 16 Lagen besponnenen Kupferdrahtes zu je 25 Windungen hineingebracht. Die 25. Windung jeder Lage musste jedesmal hineingepresst werden, wodurch sich erst die Lage der übrigen Windungen regulirte. Nachdem hierauf in gleicher Weise wie vorher der äussere Radius der Drahtrolle bestimmt war, wurden noch weitere acht Lagen zu je 25 Windungen von derselben Drahtsorte ebenso darüber gewickelt und wieder der Umfang gemessen. Die Enden der beiden Spiralen führten zu vier direct in das Holz der Rolle geschraubten Klemmen. Auf diese Weise standen mir im ganzen drei Rollen von genau bekannten Dimensionen zur Verfügung. Im Folgenden seien die oberen 200 Windungen mit „Rolle I", die unteren 400 mit „Rolle II", beide hintereinander geschaltet mit „Rolle III" bezeichnet. — Ein erster Versuch ergab hinlängliche Isolation der Windungen voneinander.

Die Maxwell-Stefan'sche Formel zur Berechnung der Selbstinductionscoefficienten einer kreisförmigen Drahtrolle mit

1) Sahulka, Electrotechn. Zeitschr. p. 371. 1891.

Digitized by Google

rechteckigem Querschnitt, wenn die Dimensionen desselben klein sind gegen den mittleren Durchmesser der Rolle, lautet[1])

$$L = 4\pi a n^2 \left[\left(1 + \frac{3b^2 + c^2}{96 a^2}\right) \log \text{nat} \frac{8a}{\sqrt{b^2 + c^2}} - y_1 + \frac{b^2}{16 a^2} y_2\right] + 4\pi a n \left(\log \text{nat} \frac{\Delta}{\delta} + 0{,}15494\right).$$

Hierin bedeutet

a den mittleren Radius der Rolle,
b die Breite des Querschnittes,
c die Höhe des Querschnittes,
n die Anzahl der Drahtwindungen,
Δ den Durchmesser des besponnenen Drahtes,
δ den Durchmesser des nackten Drahtes,
y_1 und y_2 sind Grössen, deren Werthe aus den von Stefan dafür berechneten Tabellen entnommen werden können. Bezeichnet noch a_1 den inneren, a_2 den äusseren Radius gemessen vom Rande der untersten bis zum Rande der obersten Lage[1]), so fand ich für

	a_1	a_2	a	b	c	n	w	L in 10^9 cm
Rolle I	24,2415 cm	24,8085 cm	24,525 cm	2,00 cm	0,567 cm	200	29,1 Ω	0,0473
„ II	23,111 „	24,2415 „	23,676 „	2,00 „	1,1305 „	400	55,4 „	0,1715
„ III	23,111 „	24,8085 „	23,960 „	2,00 „	1,697 „	600	84,5 „	0,3738

$\Delta = 0{,}075$ cm, $\delta = 0{,}0485$ cm.

Die vorletzte Spalte enthält die bei 19,6° C. gemessenen Widerstände.

Zur Controlle habe ich zunächst mit Rolle III nach der von Lord Rayleigh angegebenen Methode Messungen angestellt. Die Rolle lag dabei in Zweig 1 der Wheatstone'-

1) Bei der Bestimmung der Dimensionen seiner Normalrollen misst Hr. Puluj Breite und Höhe des Querschnittes auffälligerweise „von Axe zu Axe des ersten und letzten Drahtes einer Windung". Dieses wie mir scheint nicht gerechtfertigte Verfahren führt ihn zu den Werthen $L = 1{,}2094$, bez. 0,077295 cm[9]. Addirt man dagegen, wie erforderlich, um die *ganze* Breite und Höhe des Querschnittes zu erhalten, zu seinen Werthen von b und c je einen Durchmesser des besponnenen Drahtes und führt die Rechnung mit diesen Werthen durch, so bekommt man $L = 1{,}1986$, bez. 0,07583 cm[9], was mit den von Hrn. Puluj nach seiner Methode beobachteten Werthen $L = 1{,}2353$ und 0,08152 cm[9] eine Differenz von 3 Proc., bez. 7,5 Proc. ergibt.

Digitized by Google

schen Brücke, deren Zweige 3 und 4 durch einen gespannten Draht gebildet wurden, zu welchem sich je nach Bedürfniss beiderseits 10 resp. 100 S. E. zuschalten liessen; in Zweig 2 lag ein Stöpselrheostat, dessen Widerstand möglichst gleich dem der Rolle gewählt wurde. In der Brücke befand sich ein ballistisches Galvanometer Wiedemann'scher Form. Seine Rollen hatten zusammen ca. 5000 Ω Widerstand; die Masse des Ringmagneten war durch ein kleines angehängtes Bleigewicht passend vergrössert. Vertical unter demselben konnte ein Compensationsmagnet beliebig verstellt werden. Zur Beruhigung der Nadel diente eine weitere seitliche Rolle mit wenigen dickdrähtigen Windungen, deren Enden zu zwei auf einem stromdurchflossenen Drahte verschiebbaren Contacten führten, sodass die Stromstösse in ihr beliebig klein gemacht werden konnten. Als Stromgeber benutzte ich eine Batterie von sechs Accumulatoren mit vorgeschaltetem grossen Widerstande; eine Pohl'sche Wippe erlaubte die Umkehrung des Hauptstromes. — Bedeutet nun T die Schwingungszeit der Nadel, λ ihr natürliches logarithmisches Decrement, 2ε den momentanen Ausschlag, mit welchem sich dieselbe bei Umlegen der Wippe aus ihrer Nulllage herausbewegt; r den Zuschlagwiderstand in Zweig 1, α die durch ihn bewirkte dauernde Ablenkung der Nadel, so ist der Selbstinductionscoefficient der Rolle

$$L = \frac{T\left(1 + \frac{\lambda}{2}\right) r\,\varepsilon}{\pi\,\alpha}.$$

Drei Versuche bei verschiedenen Intensitäten des Hauptstromes J ergaben folgende Resultate:

T in Sec.	$1 + \frac{\lambda}{2}$	J des Hauptstrom. i. Amp.	2ε	α	L in 10^9 cm
4,394	1,00152	0,01	12,70	2,40	0,3745
4,382	1,00135	0,02	23,30	4,35	0,3780
4,393	1,00144	0,05	54,85	10,29	0,3772
				Mittel	0,3766

Die Ausschläge 2ε und α sind dabei Mittel aus mehreren Beobachtungen. r war der 0,1 Ω-Widerstand eines Stöpselrheostaten aus Nickelin, welcher mit einer von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften 0,1-Einheit verglichen bei 22,5° C. gleich 0,1011 Ω war. Die Abweichung obigen Mittel-

Digitized by Google

werthes von dem theoretischen beträgt weniger als 1 Proc. womit mir die Brauchbarkeit der Rolle erwiesen schien.

Bei den gleich zu beschreibenden Hauptversuchen lag die Rolle in Zweig 1 der Brücke; Zweig 3 bestand aus einem Stöpselkasten, welcher bis 0,1 Ω hinabging. Der Widerstand der beiden Zweige 2 und 4 wurde von den beiden 10 bez. 100 S. E. eines zweiten Stöpselkastens gebildet. Eine Nachmessung ergab ihre Werthe als einander gleich, nämlich zu 9,37 bez. 93,7 Ω. Das Electrodynamometer von Siemens & Halske wurde mit Eisenkern benutzt, nachdem es sich ohne denselben als zu unempfindlich erwiesen hatte. Der Widerstand der losen Rolle mit Zuleitungen betrug 144,0 Ω bei 19,8° C. Der Stromgeber war ein Sinusinductor von Kohlrausch [1]) mit feindrähtigem Multiplicator. Da besonders bei höheren Selbstinductionscoefficienten alles auf einen völlig gleichmässigen Gang des Uhrwerkes ankommt, habe ich demselben die grösste Sorgfalt gewidmet, wozu besonders Sauberhalten und häufiges Oelen der Axen gehört. Es wurden 3 bis 6 Treibgewichte von je 3 kg verwandt. An dem Apparat ist ein Zählwerk angebracht, welches in den Stromkreis eines Morse-Telegraphen gebracht, bei je 1000 Umdrehungen des Magneten einen Strichpunkt gibt. Ein in denselben Stromkreis eingeschaltetes Secundenpendel lieferte die Secundenpunkte, wodurch n bequem auf Zehntel Secunden gemessen werden konnte. Mittels einer Pohl'schen Wippe konnte der Strom in der beweglichen Dynamometerrolle allein commutirt werden. — Zum Stromschluss in Haupt- und Brückenzweig benutzte ich anfangs einen Successivschlüssel. Dies erwies sich indess als überflüssig, da trotzdem ein kurzes Hin- und Herschwanken der Scala bei Stromschluss stattfand. Wies dies allein schon auf den Extrastrom im Brückenzweige und den Einfluss der hier vorhandenen Selbstinduction hin, so liess sich derselbe auch ganz direct bestätigen. In einer Reihe Vorversuchen, die auf Genauigkeit keinen Anspruch machten, fielen die nach der Oberbeck'schen Formel berechneten Werthe für den Selbstinductionscoefficienten der Rolle III um 13 Proc. verschieden aus, je nachdem sich in der losen Dynamometerrolle der Eisenkern befand oder nicht.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelb. p. 290. 1874.

Digitized by Google

Hauptversuche. Der Gang eines Versuches war der folgende: Zuerst wurden die beiden Rollen des Dynamometers möglichst senkrecht zu einander gestellt, wozu die Brücke selbst benutzt wurde: nachdem der Sinusinductor in Gang gesetzt war, wurde in Zweig 3 irgend ein passender Stöpsel gezogen und der Torsionsknopf des Dynamometers so lange regulirt, bis bei Umkehrung des Brückenstromes die Ausschläge in entgegengesetztem Sinne gleich gross wurden. Es war dies ziemlich zeitraubend, da an dem Electrodynamometer von Siemens & Halske eine mikrometrische Vorrichtung zu dieser Einstellung fehlt. — Dann wurde durch Veränderung von w_3 die bewegliche Rolle in die Ruhelage gebracht und, sobald diese erreicht, das Zählwerk des Sinusinductors während der Dauer von 2000 bis 5000 Umdrehungen des Magneten eingeschaltet. Ein Umlegen der Wippe während dieser Zeit liess erkennen, ob sich die Nullstellung geändert habe. War dieses, wie es häufiger vorkam, der Fall, so wurde w_3 für beide Stellungen der Wippe bestimmt und das Mittel genommen. Die eigentliche Messung, welche sich auf die Grössen w_3 und n beschränkt, war in wenigen Minuten beendet.

Zur Berechnung des Selbstinductionscoefficienten L_1 muss derjenige der Dynamometerrolle L_0 bekannt sein. Da nun eine directe Bestimmung hiervon nach der Lord Rayleigh-Methode aus weiter unten zu erwähnenden Gründen nicht zum Ziele führte, so habe ich L_0 aus einigen Beobachtungen der Tabelle I unter Benutzung des theoretischen Werthes von L_1 und der oben abgeleiteten Formel als Mittelwerth berechnet; ich erhielt so $L_0 = 0{,}0240$ cm^9. Dieser Werth ist allen übrigen Berechnungen zu Grunde gelegt; die weitere gute Uebereinstimmung in Tabelle I und namentlich in der ganz unabhängigen Tabelle II rechtfertigen jenen Werth.

In den folgenden drei Tabellen enthält die erste Spalte die Temperatur; die zweite die Anzahl m der Treibgewichte; die dritte die Zahl ν der Secunden pro 1000 Touren des Magneten; die vierte die Anzahl n der Stromwechsel pro Secunde; die fünfte w_3; die sechste und siebente die Coefficienten der quadratischen Gleichung für L_1

$$q = \frac{(w_3 - w_1)(w' + w_1 + w_3)}{n^2 n^2} \qquad p = L_0 \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_3 + w_4};$$

Digitized by Google

die achte den Werth von L_1 nach der uncorrigirten Oberbeck'schen Formel, also die Quadratwurzel aus den Zahlen der sechsten Spalte; die neunte endlich den nach der corrigirten Formel berechneten Werth von L_1.

Tabelle I.

Rolle I. $w_1 = 29{,}3\ \Omega$, $w_2 = w_4 = 9{,}37$, $w' = 16{,}6\ \Omega$.
Theoretischer Werth von $L_1 = 0{,}04728$.

t	m	ν	n	w_3	q	p	Oberb.	L_1 in 10^9 cm
21,8°	3	13,78″	145,2	36,7 Ω	0,002939	0,00679	0,0542	0,0478
21,8°	3	12,57″	159,1	37,9 Ω	0,002885	0,00697	0,0537	0,0472
21,8°	4	9,74″	205,3	43,4 Ω	0,003028	0,00777	0,0550	0,0478
21,8°	4	9,32″	214,8	44,4 Ω	0,003000	0,00792	0,0548	0,0474
21,8°	5	8,03″	249,2	49,0 Ω	0,003050	0,00861	0,0552	0,0473
21,8°	5	7,93″	252,2	49,65 Ω	0,003100	0,00869	0,0557	0,0477
21,8°	6	6,50″	307,0	57,9 Ω	0,003191	0,00984	0,0565	0,0474
21,8°	6	6,44″	310,4	58,55 Ω	0,003216	0,01001	0,0567	0,0476
21,8°	6	6,33″	315,8	59,0 Ω	0,003165	0,01009	0,0563	0,0471
21,8°	6	6,27″	319,2	59,6 Ω	0,003177	0,01017	0,0564	0,0471
							Mittel	0,04744

Die Abweichung vom theoretischen Werth beträgt 0,44 Proc. Die letzte Beobachtung ist häufiger wiederholt, weil hier die Einstellung schwieriger ist.

Tabelle II.

Rolle II. $w_2 = w_4 = 9{,}37\ \Omega$, $w' = 16{,}6\ \Omega$.
Theoretischer Werth von $L_1 = 0{,}1715$ cm^9.

t	m	ν	n	w_3	q	p	Oberb.	L_1 in 10^9 cm
21,3°	3	12,37″	161,7	107,8 Ω	0,03590	0,0171	0,1895	0,1729
21,3°	3	12,32″	162,3	107,4 Ω	0,03572	0,0171	0,1890	0,1727
21,3°	3	12,02″	166,4	109,0 Ω	0,03532	0,0173	0,1880	0,1715
20,9°	4	9,40″	212,7	138,5 Ω	0,03684	0,0217	0,1919	0,1717
20,9°	4	9,14″	218,8	139,4 Ω	0,03752	0,0218	0,1937	0,1731
20,9°	4	9,13″	219,0	139,15 Ω	0,03730	0,0218	0,1931	0,1725
19,8°	5	7,48″	267,4	170,0 Ω	0,03930	0,0263	0,1982	0,1736
19,8°	5	7,41″	269,8	170,7 Ω	0,03900	0,0265	0,1975	0,1727
19,8°	5	7,10″	281,7	176,0 Ω	0,03819	0,0272	0,1954	0,1701
19,8°	6	6,51″	307,3	197,0 Ω	0,04088	0,0302	0,2022	0,1742
19,8°	6	6,40″	312,3	200,0 Ω	0,04086	0,0307	0,2021	0,1737
19,8°	6	6,33″	315,8	200,0 Ω	0,03999	0,0307	0,2000	0,1716
							Mittel	0,1725

Digitized by Google

Die Abweichung vom theoretischen Werth beträgt 0,6 Proc. Die letzten Beobachtungen sind unter sehr ungünstigen Widerstandsverhältnissen gemacht, weshalb die Methode unempfindlich wird.

Tabelle III.

Rolle III. $w_2 = w_4 = 93{,}7\ \Omega$, $w' = 81{,}4\ \Omega$.
Theoretischer Werth von $L_1 = 0{,}3738$ cm^9.

t	m	v	n	w_3	q	p	Oberb.	L_1 in 10^9 cm
20,3°	4	9,38″	213,2	252,0 Ω	0,1559	0,0250	0,3947	0,3707
19,4°	4	9,175″	217,9	257,0 Ω	0,1556	0,0254	0,3945	0,3699
19,4°	4	9,05″	221,0	260,0 Ω	0,1551	0,0257	0,3939	0,3692
20,6°	5	8,04″	248,7	292,0 Ω	0,1555	0,0279	0,3944	0,3675
20,3°	5	7,94″	251,8	296,4 Ω	0,1565	0,0282	0,3956	0,3684
20,3°	5	7,89″	253,6	298,0 Ω	0,1560	0,0283	0,3949	0,3676
20,6°	6	6,91″	289,2	340,0 Ω	0,1565	0,0314	0,3956	0,3655
20,6°	6	6,87″	291,2	343,0 Ω	0,1571	0,0316	0,3964	0,3661
20,6°	6	6,63″	301,4	354,0 Ω	0,1562	0,0324	0,3952	0,3641
							Mittel	0,3665

Die Abweichung vom theoretischen Werth beträgt 1,95 Proc. und ist dieses Mal negativ.

Wie man sieht, stimmen die Resultate der beiden ersten Tabellen mit der Theorie so gut überein, wie dies überhaupt erwartet werden konnte, und beweisen damit die Richtigkeit der Voraussetzungen, unter welchen die Formel für L_1 oben abgeleitet wurde; d. h. *eine Condensatorwirkung der Rolle lässt sich nicht nachweisen und die Selbstinduction der beweglichen Dynamometerrolle ist in der That von Einfluss.* Denn die nach Oberbeck unter der Annahme $L_0 = 0$ berechneten Werthe von L_1 in der Spalte 8 weichen nicht nur vom theoretischen Werthe erheblich ab, sondern zeigen auch eine regelmässige, wenn auch nur kleine Zunahme mit wachsender Tourenzahl.

Bei Tabelle III dagegen gibt die Formel den wirklichen Verhalt nicht mehr so gut wieder; an eine Condensatorwirkung der Rolle braucht aber auch hier nicht gedacht zu werden. Vielmehr scheinen die Selbstinduction der in diesem Falle nicht unbeträchtlichen Widerstände w_2, w_4 und besonders w_3, sowie die nicht zu controllirende Erhöhung des Widerstandes w_1 durch die Joule'sche Wärme hinreichende Gründe für die Differenz mit dem theoretischen Werth und die geringe Abnahme der Beträge mit steigender Tourenzahl. Eine nähere

Digitized by Google

Untersuchung hiervon habe ich nicht vorgenommen, weil die Zuverlässigkeit meines Sinusinductors nicht soweit reichte. Die geringsten Ungleichheiten im Treibseil brachten, wenn mit Rolle III gearbeitet wurde, Schwankungen von zwei bis drei Scalentheilen hervor, welche sich noch bedeutend erhöhten, wenn die Nath der Schnüre über eine der sie führenden Rollen ging. Zur genauen Messung hoher Selbstinductionscoefficienten müsste man daher an dem Kohlrausch'schen Sinusinductor einige Modificationen anbringen, z. B. den rotirenden Magneten mit einem Schwungrade versehen und das Seil durch eine über Spitzen laufende gleichmässige Kette ersetzen, wie sie bei den Telegraphenapparaten von Siemens & Halke zur Verwendung kommt.

Bei kleineren Selbstinductionscoefficienten fallen diese Schwierigkeiten von selbst fort. Und gerade in der Messung solcher scheint mir der Werth der vorliegenden Methode zu bestehen. Hier wird nämlich die genaueste der vorhandenen, die Lord Rayleigh-Methode, wegen der kleinen Ausschläge, um welche es sich handelt, ungenau und gibt sogar zu Irrthümern Veranlassung, wenn mit der untersuchten Rolle Löthstellen verbunden sind. Als Beispiel hierfür will ich anführen, dass ich nach dieser Methode für den Selbstinductionscoefficienten der beweglichen Dynamometerrolle, welche an einem sehr dünnen Messingdrahte hing und an ihrer unteren Seite mit einem feinen Platindrahte verlöthet war, aus sehr sorgfältigen Beobachtungen den Werth $L_0 = 0{,}040$ cm[9] (statt 0,0240 nach Oberbeck) erhielt, welcher sämmtliche Resultate der drei obigen Beobachtungsreihen falsch machen würde. Offenbar kamen hier Peltiereffecte beim Umlegen der Wippe im Hauptstromkreis zur Geltung und vergrösserten den Ausschlag der Galvanometernadel. Solche fallen bei der Anwendung von Wechselströmen natürlich fort, worin ein weiterer Vortheil der Oberbeck'schen Methode liegt.

Diese besteht demnach zusammenfassend in Folgendem:

Man stellt eine Wheatstone'sche Drahtcombination her, in deren Hauptkreis ein Sinusströme liefernder Inductionsapparat und die feste Rolle eines Electrodynamometers liegen, während die bewegliche Dynamometerrolle den Brückenzweig bildet. Widerstand w_0 und Selbstinductionscoefficient L_0 des

Digitized by Google

letzteren müssen ein für allemal gemessen sein; ebenso sind die Widerstände $w_2 = w_4$ und w_3 (vgl. Fig.) als bekannt vorausgesetzt. Man bringt dann die Rolle, deren Selbstinductionscoefficient L_1 bestimmt werden soll, nach Messung ihres Widerstandes w_1 in den Zweig 1 der Combination, ändert w_3 solange, bis die bewegliche Dynamometerrolle keine Ablenkung aus der stromlosen Ruhelage zeigt und misst gleichzeitig die Anzahl n der Stromwechsel pro Secunde im Hauptkreise. Es ist dann

$$L_1 = \sqrt{q + p^2} - p,$$

wobei

$$p = \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_2 + w_4} \cdot L_0 \qquad q = \frac{(w_3 - w_1)(w' + w_1 + w_2)}{\pi^2 n^2}$$

$$w' = \frac{w_0 (w_2 + w_4)}{w_0 + w_2 + w_4}.$$

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass Versuche, welche ich mit einem Kohlrausch'schen Inductorium und einem Stimmgabelunterbrecher von bekannter Schwingungszahl nach obigem Schema anstellte, wie zu erwarten war, keine günstigen Resultate lieferten.

München, Phys. Inst. d. techn. Hochschule, im Juli 1892.

Wilhelm Weber's Werke.

Die Herausgabe der Werke von Wilhelm Weber durch die königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen wird den Physikern hoch willkommen sein. Wir erlauben uns deshalb, auch an dieser Stelle mitzutheilen, dass von dem auf sechs Bände berechneten Werke soeben Bd. I, enthaltend die Abhandlungen aus der Akustik, Optik und Wärme, besorgt durch Woldemar Voigt, und Bd. II, enthaltend den Magnetismus, besorgt durch Eduard Riecke, bei Julius Springer in Berlin erschienen sind.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1892. ANNALEN № 12.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLVII.

I. *Ueber den Temperaturcoefficienten des electrischen Widerstandes von Quecksilber und die Quecksilberwiderstände der Reichsanstalt;* von D. Kreichgauer und W. Jaeger.

(Mittheilung aus der ersten Abtheilung der physik.-techn. Reichsanstalt.)

(Hierzu Taf. VII A. Fig. 1—9.)

Die in der Reichsanstalt ausgeführte Construction von Normalquecksilberwiderständen gab [1]) Veranlassung, die Veränderung des electrischen Widerstandes von Quecksilber mit der Temperatur zu bestimmen, obwohl dieselbe für die erwähnte Construction von keiner Bedeutung war, da alle Messungen bei Null Grad angestellt sind. Es erschien aber ein neuer Beitrag zur Kenntniss dieser Grösse wünschenswerth, da die Angaben über den Temperaturcoefficient so weit auseinandergehen, dass es unmöglich ist, die verschiedenen Constructionen des legalen Ohm unter sich zu vergleichen [2]); denn eine grosse Anzahl derselben ist nicht bei Null Grad ausgeführt worden.

Als Copien der Normalwiderstände wurden schon von W. v. Siemens und seither von mehreren Beobachtern (Mascart, Benoît, Salvioni etc.) Quecksilberwiderstände von bequemerer Form hergestellt, doch hat sich deren Verwendung durchaus nicht eingebürgert, obwohl sie doch die Normalen am besten ersetzen müssten und man mit Drahtcopien vielfach recht schlimme Erfahrungen gemacht hat. [3]) Der Grund

1) Die Veröffentlichung über die Construction der Hauptnormale wird demnächst folgen.

2) Bei Anwendung der extremen Angaben über den Temperaturcoefficienten, würde durch Reduction von 10° auf 0° eine Unsicherheit von 0,0003 Ohm, von 20° auf 0° eine solche von 0,0005 Ohm entstehen (vgl. Fig. 9).

3) Auch in England hat man die bisher als Urnormale dienenden Drahtwiderstände verlassen, da diese sprungweise Aenderungen zeigten.

Digitized by Google

mag wohl in dem grossen Temperaturcoefficienten des Quecksilbers liegen und zum Theil auch darin, dass alle Copien, ausser den von Mascart vorgeschlagenen, immer neu gefüllt werden müssen, wodurch die Benutzung derselben so zeitraubend wird, wie die der Normalen selbst. Aus diesen Gründen wurden in der Reichsanstalt hermetisch geschlossene Quecksilbercopien hergestellt, deren Benutzung kaum mehr Umstände verursacht, als die von Drahtwiderständen, und die sich auch fast mit derselben Genauigkeit wie jene vergleichen lassen. Da diese Copien zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten vorzugsweise Verwendung fanden, so soll ihre Beschreibung hier folgen.

Ihre Form und Einrichtung ist aus Fig. 1, 2 und 3 ersichtlich. Sie bestehen, wie die Normale, aus Jenaer Glas XVI^{III}, und sollen ebenso wie jene nur bei Null Grad verwendet werden; daher wurden sie durch Zuschmelzen gegen äussere Einflüsse vollständig geschützt, nachdem sie im Vacuum fast ganz mit Quecksilber gefüllt waren. Um die Wärmeleitung von aussen möglichst zu vermeiden, verwendete man als Zuleitungsdrähte für jedes Ende je drei dünne, eingeschmolzene Platindrähte (Fig. 3), von denen der oberste *H* den Hauptstrom zuführt, der mittlere *N* zum Nebenschluss, und der untere *G* zum Galvanometer geht. Diese Anordnung gewährt den Vortheil, dass alle Zuleitungen fest mit dem Glas verbunden sind, und dass der Widerstand bei bequemer Handhabung desselben von einem unveränderlichen Punkte *s* (Fig. 3) des Endgefässes zählt, wodurch die Anwendung ganz dünner Verbindungsdrähte (0,3 mm) ermöglicht wird. [1]) Die in einer durchlöcherten Messinghülse montirte Copie (Fig. 1 und 2) wird in eine mit Petroleum

---

Die für den technischen Gebrauch jedenfalls vortrefflich constanten Manganinwiderstände der Abth. II der P. T. R. (System Feussner) sind noch nicht hinreichend lange untersucht, um sie auch für die höchsten Anforderungen als zuverlässige Copien verwenden zu können.

1) Man pflegt häufig, gezwungen durch die Wahl der Methode für die Widerstandsmessung, dicke Kupferzuleitungen zu verwenden und diese in den zu messenden Widerstand einzubeziehen; daraus entstehen Fehlerquellen 1. durch die beträchtliche, unberechenbare Wärmezuleitung und 2. durch Thermokräfte, welche an den zum Widerstand gehörigen Contactstellen (Kupfer-Quecksilber) auftreten.

Digitized by Google

ganz angefüllte Messingbüchse soweit eingeschoben, dass auch die Klemmen noch ganz von Petroleum bedeckt sind. Dieses zweite Gefäss *K* ist mit einem Hartgummideckel verschlossen, und steht bis an den oberen Rand in einem Gemisch aus feinem Eis und Wasser (wie es für die Eispunkte der Thermometer verwendet wird). Die Messung in Eis bietet gerade für die Copien noch den besonderen Vortheil, dass jede Ausbildung von Schichten mit verschiedener Temperatur ausgeschlossen ist. Damit das ganze Quecksilber der Copien möglichst vollständig von Petroleum von 0^0 umgeben ist, führen von den Klemmen *H*, *G*, *N* längere Kupferdrähte zu den Platindrähten. Die Dimensionen der in grösserer Anzahl hergestellten Copien wurden sehr verschieden gewählt, um constante Fehler zu vermeiden.

Methoden der electrischen Vergleichung.

Von allen gebräuchlichen Methoden konnte nur die des *übergreifenden Nebenschlusses* [1]) in Betracht kommen, da bei dieser allein dicke Zuleitungen entbehrlich sind und zugleich Thermokräfte und Verbindungswiderstände eliminirt werden. Da es aber erwünscht war, zwei im Princip von einander unabhängige Messverfahren zu benützen, so wurde noch eine Methode angewendet, bei der kein Ende des Widerstandes an einer Verzweigungsstelle des Stromes liegt, und bei der das Galvanometer, welches die Gleichheit der Widerstände constatirt, stromlos ist.

Uebergreifender Nebenschluss. Das (bei beiden Methoden) benutzte Thomson'sche Differentialgalvanometer von Elliot besitzt in jedem Zweig einen Widerstand von 3 Ohm und hat bei 2 m Scalenabstand und ca. 4 Secunden Schwingungsdauer der Nadel eine Empfindlichkeit von etwas über 10^{-8} Ampère pro Scalentheil von 1 mm. Es wurden Messungen angestellt, bei denen in jedem Galvanometerzweig einige Zehntel, 2, 16, 100 oder 1000 Ohm Ballast (I u. II, Fig. 4) eingeschaltet waren, doch konnte nur im ersten Falle eine einseitige Ab-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **20.** p. 76. 1883. — Es ist in hohem Maasse verwunderlich, dass dieses Messungsverfahren so selten Verwendung findet, obgleich es bei möglichster Bequemlichkeit schnell zu genauen Resultaten führt. (Vgl. Beispiel p. 518).

Digitized by Google

weichung des Resultates von wenigen Millionstel constatirt werden. Für die definitiven Versuche bediente man sich nur der Ballastwiderstände von 16 oder 100 Ohm.

Um zu erreichen, dass die Messungen bei so kleinem Galvanometerwiderstand übereinstimmende Resultate ergeben, muss zweierlei beobachtet werden. Zunächst muss das Galvanometer zur Vermeidung von Widerstandsänderungen in demselben und von Thermokräften sehr sorgfältig gegen alle Temperaturschwankungen geschützt werden. Das schon von einer Glasglocke umgebene Galvanometer wurde deshalb noch in Watte eingehüllt und ausserdem das ganze Instrument in einen grösseren Pappkasten gestellt, der nur eine kleine Oeffnung zum Ablesen der Scale besitzt. Ferner sollte man sich nicht auf die einmalige Justirung des Differentialgalvanometers verlassen (was bei grossem Galvanometerwiderstand erlaubt ist), sondern die Gleichheit der Galvanometerzweige vor jeder Messung immer wieder dadurch herstellen, dass man durch geeigneten Nebenschluss den Ballastwiderstand II des einen Zweiges regulirt.[1]) Ein Fehler in der Justirung um 1 Scalentheil erzeugte im Mittel einen Fehler der Widerstandsmessung von 0,5 Millionstel Ohm. Es ist bei Anwendung eines kleinen Galvanometerwiderstandes von Vortheil, den Commutator K_2 (Fig. 4) einzuschalten, um ohne Lösung der Stromverbindungen die richtige Justirung des Instrumentes controliren zu können. Als Resultat nahm man das Mittel aus den Messungen in beiden Stellungen des Commutators K_2, welche übrigens nur in seltenen Fällen um mehrere Millionstel des Widerstandes abwichen.

1) Es ist nicht nöthig, dass sowohl der Widerstand der beiden Zweige, als auch deren Wirkung auf die Nadel völlig gleich sind, vielmehr braucht nur, ohne zu grosse Abweichung von diesen Verhältnissen, die aus beiden Factoren resultirende Gesammtwirkung dieselbe zu sein. Das Verhältniss der Wirkungen beider Zweige auf die Nadel ändert sich bei dem benutzten Elliot'schen Galvanometer im Laufe einiger Tage um Bruchtheile eines Millionstel; die Einstellung auf Gleichheit lässt sich dann am einfachsten dadurch erreichen, dass man eine der Fussschrauben etwas dreht. Dadurch wird die Nadel mehr oder weniger einer unsymmetrisch angebrachten kleinen Spule genähert, welche dem schwächeren Zweige ein für allemal zugefügt werden muss, um die vom Constructeur niemals vollkommen erreichte Gleichheit beider Hälften herzustellen.

Digitized by Google

Principiell tritt bei dieser Methode, bei welcher das Galvanometer nicht stromlos ist, (wenigstens für kleinen Galvanometerwiderstand) das Bedenken auf, dass infolge der Ablenkung der Stromlinien (Fig. 5) die Aequipotentialflächen bei A und B nicht mehr parallel verlaufen. Die Anwendung verschieden grosser Ballastwiderstände in den Galvanometerzweigen liess jedoch erkennen, dass man diesen Einfluss unter den gewählten Verhältnissen noch vernachlässigen darf, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht. Diese betreffen die im December 1891 vorgenommenen Vergleichungen eines geraden Rohres V mit dem Manganinwiderstand n^0 149.

n^0 149 – V.

Nr.	Ballast 2 Ohm	Nr.	Ballast 10 Ohm		Nr.	Ballast 100 Ohm	
1.	$508 . 10^{-6}$	2.	$508 . 10^{-6}$	7. $509 . 10^{-6}$	3.	$508 . 10^{-6}$	4. $512 . 10^{-6}$
		9.	512	11. 512	5.	511	6. 512
		12.	510	13. 510	8.	511	10. 511
		16.	511	17. 511	14.	509	15. 509
		18.	510	19. 509			
		20.	510	21. 512			
		22.	511				

Die Messungen folgten sich in der angegebenen Ordnung und waren auf einen Tag ziemlich gleichmässig vertheilt.

In einem anderen Falle wurde gefunden

	Ballast 30 Ohm	Ballast 50 Ohm
$V_2 - n^0$ 151	= 0,000 112 Ohm	= 0,000 112 Ohm
		112_5 „

Um auch einen Anhalt über die Genauigkeit der nach dieser Methode gewonnenen Resultate zu geben, folgt hier eine Reihe der bei Zimmertemperatur angestellten und auf 18,0° reducirten Vergleichungen von vier Manganinwiderständen [1]) in allen Combinationen. Der Messstrom betrug ungefähr 0,01 Ampère, die Gesammtdauer der Beobachtungen ca. 20 Minuten. Jede Zahl ist eine einzige Beobachtung.

1) Diese Widerstände besitzen bekanntlich sehr geringe Temperaturcoefficienten und haben sich während mehrerer Monate ihrer Beobachtung nur in geringem Maasse geändert.

Digitized by Google

	I	II	III
n^0 150 — n^0 151	0,000 038	38	0.10^{-6}
150 — 148	127_5	128	-0_5
150 — 149	17_5	18	-0_5
149 — 148	110	110	0
149 — 151	20_5	20	$+0_5$
151 — 148	90	90	0

Spalte I enthält die beobachteten, II die nach der Thiesen'schen Methode [1]) ausgeglichenen Differenzen, III die Unterschiede zwischen Beobachtung und Ausgleichung. Der grösste übrig bleibende Fehler beträgt also nur 0,0000005 Ohm.

Doppelbrücke. Das Princip dieses zweiten Messverfahrens ist aus Fig. 6, 7, 8 ersichtlich. Bei M und N verzweigt sich der Strom nach den beiden Widerständen W_1 und W_2; in MC und MA liegen die beiden Zweige eines gut corrigirten Differentialgalvanometers (G_1, Fig. 7 und 8), durch welches die Prüfung der Gleichheit des Stromes in den beiden Zweigen MW_1N und MW_2N ermöglicht wird. Nun lässt sich durch Anlegung geeigneter Nebenschlüsse erreichen, dass sowohl in dem Zweige AC als auch in BD keine Potentialdifferenz vorhanden ist, was durch die beiden Zweige des zweiten Differentialgalvanometers G_2 geprüft wird; dann muss zwischen AB und CD der gleiche Widerstand liegen.

Zur einwurfsfreien Ausführung der Methode sind allerdings etwas complicirtere Einrichtungen erforderlich. Die gewählte definitive Anordnung ist aus Fig. 8 ersichtlich. K_1, K_2, K_3, K_4 sind Commutatoren aus Kupfer (zur Vermeidung der in Quecksilber- und Messingcommutatoren auftretenden Thermokräfte); S_1, S_2, S_3, S_4 sind Nebenschlüsse, W_1 und W_2 die zu vergleichenden Widerstände; die Spule J (Fig. 8) dient zur Compensirung der Selbstinduction. Selbstverständlich müssen G_1, G_2 sowie sämmtliche Hülfswiderstände sorgfältig gegen Temperaturänderungen geschützt sein. [2]) Wie

1. M. Thiesen, Karl's Rep. **15.** p. 285. 1879.

2) In der neuesten Zeit sind in der Reichsanstalt Versuche angestellt worden, um ein Widerstandmaterial zu finden, das einen kleinen Temperaturcoefficienten besitzt, ohne Thermokräfte gegen Kupfer zu zeigen, und es ist unter den Manganinlegirungen bereits eine gefunden worden, die der geforderten Bedingung entspricht. Die Verwendung dieser Legirung würde manche zeitraubende Vorkehrungen entbehrlich machen.

Digitized by Google

beim übergreifenden Nebenschluss wurden auch hier die Messungen so angeordnet, dass sich aus ihnen die Controlle des Differentialgalvanometers von selbst ergab. Würde man die beiden Galvanometerzweige von G_1 bei MC und NB einschalten, so wäre es offenbar nicht nöthig, die ganze Combination so abzugleichen, dass weder durch AC noch durch BD ein Strom fliesst, wenn man nur die beiden Galvanometerzweige von G_2 so einschaltet, dass sie im entgegengesetzten Sinn auf die Nadel wirken. Sind nämlich die in der Pfeilrichtung (Fig. 6) fliessenden schwachen Ströme einander gleich, sodass die Nadel keinen Ausschlag gibt, dann ist ebenfalls $AB = CD$ (wenn natürlich die Widerstände CA und DB annähernd abgeglichen sind).

Bei den Interpolationen sind immer beide Galvanometer zugleich abzulesen und die Ausschläge gesondert zu berücksichtigen. Die einem Scalentheil in G_1 entsprechende Aenderung des Stromverhältnisses in beiden Theilen bestimmt man am besten nach jeder Messung durch Variirung des Nebenschlusses S_2 nach Oeffnung von K_3 und K_4.

Auch bei der einfachen Form der Wheatstone'schen Brücke müsste man zur Erzielung der höchsten Genauigkeit in die eine Hälfte ein Differentialgalvanometer einschalten, da der zum Vertauschen beider Zweige nöthige Commutator beim Umlegen einerseits neue, wenn auch minimale, Widerstände und Spannungsdifferenzen einführt, andererseits einen kleinen Bruchtheil derselben gar nicht vertauscht.

Als Beispiel sei hier die an demselben Tage ausgeführte Vergleichung von Rohr V_2 mit n^0 151 angeführt; man fand als Differenz

mit der Doppelbrücke	0,000 110	Ohm
mit übergr. Nebenschluss	0,000 112	„
	112_5	
	112	

Als weiteres Beispiel diene die Vergleichung der Drahtwiderstände n^0 151 und n^0 150_I

Doppelbrücke	Uebergr. Nebenschluss
$939 . 10^{-6}$	$940{,}5 . 10^{-6}$ Ohm
942	940
940_5	940

Digitized by Google

In allen Fällen wurden die beiden zu vergleichenden Widerstände durch Anlegung eines Nebenschlusses an den grösseren einander nahezu gleich gemacht und dann durch geringe Variirung des Nebenschlusses nach beiden Seiten der richtigen Werthes interpolirt. Der Nebenschluss bestand aus dem vorzüglich abgeglichenen Siemens'schen Widerstandssatz (Nickelin) n^0 5039, welcher nach den bei Gewichtssätzen gebräuchlichen Methoden [1]) unter Zuhülfenahme eines zweiten Satzes sorgfältig etalonirt und auf absolute Werthe reducirt war. Weil die Nebenschlüsse im ungünstigsten Fall (bei Bestimmung des Temperaturcoefficienten) nur 35 Ohm betrugen, so mussten die Widerstände der Zuleitungsdrähte zu dem Nebenschlusse, sowie die Widerstände der Stöpsel und der zu den einzelnen Rollen führenden Kupfersäulen im Kasten mit in Rechnung gezogen werden. [2]) Bei Berücksichtigung dieser Correctionen erhielt man stets sehr befriedigende Resultate. Die Genauigkeit der Vergleichung bleibt auch bei den Quecksilbercopien nicht wesentlich hinter der zurück, welche sich bei gut construirten Drahtwiderständen erreichen lässt (vgl. Beispiel p. 521).

Es war nicht gut möglich, alle 16 Copien in sämmtlichen Combinationen untereinander zu vergleichen, sie wurden deshalb in verschiedene Gruppen zu je 5 eingetheilt, und zwar derart, dass einige Copien in mehrere Gruppen gleichzeitig eingingen. Für jede Gruppe konnte man dann 10 Vergleichungen (somit 6 überschüssige) ausführen, welche nach der Thiesen'schen Methode ausgeglichen wurden. Als Beispiel einer solchen Gruppenausgleichung, in welcher wie immer jede Zahl einer einzigen Beobachtung entspricht, seien die Vergleichungen vom 8. September 1892 angeführt. Die Stärke des Messstromes betrug wie gewöhnlich 0,01 Ampère:

---

1) Thiesen, Travaux et Mémoires du Bureau intern. des Poids et Mesures (im Druck).

2) 1 Stöpsel = 0,000 15 Ohm; 1 Kupfersäule 0,000 45 Ohm; Widerstand zwischen einer Klemme N (Fig. 1) und der Kreuzungsstelle r (Fig. 3) mit dem Hauptstrom in der Ampulle ca. 0,025 Ohm.

Digitized by Google

$1/w - 1/w_1$			I	II	III
von n^0 118	$-n^0$ 100	=	0,005 000	4 997	$+ 3 . 10^{-6}$
114	100		8 481	8 483	− 2
116	100		0 075	0 077	− 2
116	107		1 569	1 570	− 1
100	107		1 493	1 493	0
118	107		6 490	6 490	0
114	107		9 976	9 976	0
114	116		8 405	8 406	− 1
118	116		4 918	4 920	− 2
114	118		3 489	3 486	+ 3

Die Spalten I, II, III haben dieselbe Bedeutung, wie bei der Reihe p. 518.

Auch die Messungen an verschiedenen Tagen zeigen nur Abweichungen innerhalb der Beobachtungsfehler; diese Differenzen könnten schon durch eine Unsicherheit der Temperatur von 0,002° hervorgebracht werden.

$1/w$ von	Abweichungen vom Mittelwerth der 5 Copien		Differenz 17./VIII. bis 18./VIII.
	am 17./VIII.	am 18./VIII.	
n^0 111	− 0,001 214	− 0,001 215	$+ 1 . 10^{-6}$
n^0 107	− 1 135	− 1 136	+ 1
n^0 100 [1])	+ 0 328	+ 0 330	− 2
n^0 116	+ 0 436	+ 0 435	+ 1
n^0 102	+ 1 585	+ 1 587	− 2

Die Differenzen der an beiden Tagen angestellten Messungsreihen erreichen nur 2 Millionstel Ohm.[2]) Auch für längere Zeit blieben die Copien, deren Construction gut gelungen war, bisher (Beobachtungszeit 3 Monate), wie aus wiederholt vorgenommenen Messungen ihrer Differenzen her-

1) Ueber eine bei dieser Copie aufgetretene Erscheinung, wird später im Zusammenhang mit analogem Verhalten der Normalröhren berichtet werden.

2) Es ist überraschend, dass die von verschiedenen Beobachtern nachgewiesene, auch im Vacuum nur unvollkommen zu entfernende Flüssigkeitsschicht (nach Bunsen 0,001 mm) an glatten Flächen, besonders an Glas und Krystall ihre Dicke so wenig verändert; denn bei den kürzesten Copien (35 cm) würde einer Dickenänderung dieser Schicht um $3 . 10^{-7}$ mm, d. h. um etwa den zweitausendsten Theil der mittleren Wellenlänge des Lichtes, schon einer Aenderung von $2 . 10^{-6}$ Ohm entsprechen, welche noch constatirt werden können.

Digitized by Google

vorgeht, innerhalb der Beobachtungsfehler von 2 bis 3 Millionstel Ohm, vollkommen constant. Ob der absolute Betrag der gleiche bleibt, wird sich erst nach längeren Zeiträumen constatiren lassen, denn der einzige feste Anhaltspunkt ist durch die Siemens'sche Definition gegeben. Die relative Constanz von Drahtwiderständen ist nach den bisherigen Erfahrungen geringer.

Temperaturcoefficient. Bei allen Bestimmungen, wie die vorliegenden, ist die richtige Messung der Temperatur von der grössten Wichtigkeit; die Differenzen in den verschiedenen Untersuchungen über den Temperaturcoefficient sind zweifellos zum grossen Theil auf eine mangelhafte Temperaturbestimmung zurückzuführen.

Die Reichsanstalt hat als empirische Temperaturscala die scheinbare Ausdehnung von Quecksilber in Jenaer Glas XVI^{III} angenommen, und besitzt eine grosse Anzahl individuell (für Kaliber, Fundamentalabstand, inneren und äusseren Druck, thermische Nachwirkung, Nullpunkt) sehr gut untersuchter Thermometer [1]) aus diesem Glas, sowie eine Anzahl Tonnelot'scher Thermometer, wie sie im internationalen Meterbureau Verwendung finden. Die Vergleichung dieser Instrumente, welche in der Reichsanstalt durchgeführt ist, verbürgt die Einheitlichkeit der Temperaturscala der Reichsanstalt und des erwähnten Bureaus. Die Angaben der hier benutzten Thermometer aus Jenaer Glas wurden, wie üblich, auf die Wasserstoffscala reducirt, und zwar mit Hülfe der von P. Chappuis beobachteten Werthe. [2])

Es soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, von welch grosser Wichtigkeit der richtige Gebrauch eines guten Thermometers ist. Vernachlässigt man z. B. die Correction wegen des inneren Druckes bei verticaler Stellung, so können Fehler von mehreren Hunderstel Grad entstehen, welche mehreren Hunderttausenstel des Widerstandes entsprechen. Ebenso

---

1) Vgl. Pernet, Jaeger, Gumlich, Thermometrische Untersuchungen I, deren Druck in Vorbereitung ist.

2) P. Chappuis, Travaux et Mémoires VI. Die Reduction beträgt

bei 10°	− 0,05°	bei 25°	− 0,09$_5$°
15°	− 0,07	30°	− 0,10
20°	− 0,08$_5$		

Digitized by Google

gross ist die Unsicherheit, welche aus den Depressionserscheinungen des Nullpunktes resultirt. [1])

Die zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten benutzten 5 Quecksilbercopien befanden sich in einem mit Filz bedeckten Holzkasten, der ungefähr 50 Liter Wasser enthielt. Das Thermometer steckte in den mit Petroleum gefüllten Kästen (*K*, Fig. 2). Die Messungen wurden bei steigenden und fallenden Temperaturen vorgenommen, während durch Umrühren des Wasserbades für die Gleichmässigkeit der Temperatur gesorgt war.

Bei der Vergleichung von Quecksilberwiderständen wurde stets darauf Rücksicht genommen, dass die durch stärkere Ströme erzeugte Wärme grosse Fehler verursachen kann. Nach Schliessung des Stromes wächst die Temperatur des Quecksilbers zunächst sehr rasch, um sich nach einiger Zeit einem bestimmten Endzustande zu nähern, der durch die Dimensionen des Rohres und durch den Wärmeleitungscoefficient des Glases bestimmt ist. [2]) Diese Endtemperatur ist bei

---

1) Bei den bis vor kurzem allein gebräuchlichen Thermometern aus Thüringer Glas kann diese Unsicherheit den zehnfachen Betrag, also mehrere Zehntausendstel des Widerstandes betragen. Bringt man aber alle Correctionen an individuell untersuchten Thermometern an, so stimmen die Angaben derselben immer bis auf wenige Tausendstel Grad überein. In der Nähe der Zimmertemperatur lassen sich schon in einem grösseren Becherglas sehr gute Vergleichungen anstellen. Z. B. wurden die hier verwendeten Thermometer 116 und 120 in dieser Weise bei 14,8° und 17,6° verglichen; es fand sich:

n^0 116		n^0 120	
Ablesung	reducirt	Ablesung	reducirt
15,137	14,774°	15,197	14,779°
17,991	17,641°	18,052	17,641°

2) Der innere Radius des Rohres sei r, der äussere R; A die Endtemperatur des Quecksilbers nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes, B die Temperatur der Umgebung des Rohres. Aus der allgemeinen Gleichung

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a^2 \Delta \vartheta$$

folgt, da hier $\partial \vartheta / \partial t$ gleich Null ist

$$\Delta \vartheta = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho} = 0,$$

und $\vartheta = b - a \log \varrho$, wo

Digitized by Google

demselben Rohr der in der Zeiteinheit entwickelten Wärmemenge, also dem Quadrat der Stromstärke proportional.

Bei 0,5 Ampère würde sich das Quecksilber in einem Rohr von den angegebenen Dimensionen schon um 0,3 Grad erwärmen; aus diesem Grunde ist es nöthig, mit Strömen von wenigen Hundertel Ampère zu arbeiten, bei stärkeren Strömen aber längere Zeit zu schliessen und die Enderwärmung in Rechnung zu ziehen. Für 0,1 Ampère würde diese Correction aber schon zu unsicher ausfallen. Erwärmte man z. B. die Quecksilbersäule durch den Strom um 0,08 Grad, so blieben davon nach 25 Minuten immer noch einige Tausendstel Grad übrig, während nach 5 Minuten erst die Hälfte der Erwärmung verschwunden war. Dieser langsame Ausgleich bei kleinen Temperaturunterschieden muss daher bei nicht ganz constanten Bädern, durch das Zurückbleiben der Temperatur des Quecksilbers, unter Umständen beträchtliche Fehler hervorrufen.

Als Vergleichswiderstand diente einer der p. 518 erwähnten Manganinwiderstände (n^0 148), welcher sich stets in einem Petroleumbade von Lufttemperatur befand. In der folgenden Tabelle sind die Ende August und Anfang September 1892 ausgeführten Messungen der Widerstände W der Copien zwischen den Temperaturen 14,6° und 28,2° angegeben. Ausserdem sind die Werthe W_0 bei 0° beigefügt, sowie das Verhältniss von W / W_0.

$$a = \frac{A - B}{\log R - \log r} \text{ und } b = \frac{A \log R - B \log r}{\log R - \log r}.$$

Die in der Zeiteinheit für die Längeneinheit entwickelte Wärmemenge ist

$$M = - k q \frac{\partial \vartheta}{\partial \varrho},$$

daraus folgt

$$k = \frac{M}{2 \pi (A - B)} \log \frac{R}{r}.$$

Ein Versuch ergab bei 0,15 Ampère eine durch Widerstandsänderung gemessene Temperaturerhöhung von 0,03°. Da der äussere Durchmesser 6,8 mm, der innere 0,975 mm betrug, so findet man für Jenaer Glas:

$$k = 0{,}07.$$

Digitized by Google

Beobachtungen.

NB. Die Beobachtungen zwischen 18 und 24° haben doppeltes Gewicht erhalten.

Copie Nr.	Temperatur Les. Nr. 120	Red. a. H	W	$W : W_0$ Beobacht	Ber. (Formel I)		v
115	16,80	16,31	1,00775	1,01455	1,01460	Steig. Fall.	− 1
111	16,88	16,39	1,01970	1,01466	$1,01467_5$		− 1
111	16,75	16,26	1,01959	1,01455	1,01456		0
115	16,72	16,23	1,00771	1,01451	1,01453		+ 2
115	28,70	28,25	1,01877	1,02564	1,02571		− 1
111	28,68	28,23	1,03072	$1,02562_5$	1,02569		− 4
100	28,59	28,14	1,02907	1,02560	1,02561		− 1
115	28,53	28,08	1,01861	1,02548	$1,02555_6$		− 2
115	23,93	23,46	1,01433	1,02117	1,02121		0
111	23,92	23,45	1,02628	$1,02120_5$	1,02120		+ 1
100	23,92	23,45	1,02468	1,02123	1,02120		+ 3
100	23,70	23,23	1,02448	1,02103	$1,02099_5$		+ 4
111	23,70	23,23	1,02607	1,02100	$1,02099_5$		+ 2
115	23,70	23,23	1,01412	1,02096	$1,02099_5$		+ 1
100	$15,11_5$	14,62	1,01648	1,01306	1,01306		0
114	$15,16_5$	14,68	1,00794	1,01309	$1,01311_5$		− 3
118	$15,30_5$	14,82	1,01154	1,01319	1,01324		− 2
118	16,80	16,31	1,01285	$1,01450_5$	1,01460		− 8
100	16,78	16,29	1,01797	1,01454	$1,01458_5$		− 4
114	16,78	16,29	1,00941	$1,01457_5$	$1,01458_5$		− 2
111	16,82	16,33	1,01962	1,01458	1,01462		− 3
111	19,95	19,46	1,02254	1,01748	1,01750		− 1
100	19,96	19,47	1,02092	1,01748	1,01751		− 3
118	19,98	19,49	1,01586	1,01752	$1,01752_5$		+ 3
114	19,99	19,50	1,01238	1,01756	$1,01753_6$		+ 2

Werthe bei Null Grad.

NB. Diese Werthe besitzen zunächst nur relative Bedeutung.

Nr.	W_0
100	1,00338
111	1,00497
114	0,99491
115	0,99330
118	0,99837

Die Beobachtungen bei 20° und bei 23° haben das doppelte Gewicht erhalten, weil sie in der Temperatur der Umgebung angestellt wurden, und die Thermometer mehrere Stunden lang auf wenige Hunderstel constant blieben.

Digitized by Google

Da bei der Reduction von Messungen mit Quecksilberwiderständen kaum höhere Temperaturen als die hier beobachteten in Betracht kommen dürften und ausserdem die Bestimmung des Temperaturcoefficienten bei höherer Temperatur complicirte Einrichtungen erforderlich gemacht hätten, die nicht in der Absicht der Reichsanstalt lagen, so sah man von einer weiteren Ausdehnung der Versuche ab.

Die aus den Beobachtungen sich ergebenden Grössen $\alpha + \beta t$ der Formel $1 + \alpha t + \beta t^2$ sind für die einzelnen Copien graphisch ausgeglichen, und daraus die Mittelwerthe in der Weise abgeleitet worden, dass die Beobachtungen bei den zuverlässigsten Temperaturen am besten dargestellt werden. Die vorletzte Spalte enthält die aus der so abgeleiteten Formel

$$(I) \qquad w_t = w_0 [1 + 0{,}000\,875\, t + 0{,}000\,001\,25\, t^2]$$

berechneten Werthe. Sie dient zur Reduction von Quecksilberwiderständen in Jenaer Glas, welche bis zu 28° der Wasserstoffscala beobachtet sind, auf Null Grad. Die nach Formel (I) berechneten Werthe $w_t : w_0$ (relative Widerstandsänderung von Quecksilber in Jenaer Glas) von 15° bis 26° sind in folgender Tafel zusammengestellt.

Temp. *H*-Scala	$w_t : w_0$	Temp. *H*-Scala	$w_t : w_0$
15°	1,01340$_5$	21°	1,01892$_5$
16	1,01432	22	1,01985$_5$
17	1,01523$_5$	23	1,02078$_5$
18	1,01615$_5$	24	1,02172
19	1,01707$_5$	25	1,02265$_5$
20	1,01800	26	1,02359

Da die Ausdehnungscoefficienten des Jenaer Glases XVI^{III} und des Tonnelot'schen Glases (verre dure) sehr nahe übereinstimmen, so gilt die Tafel auch für das letztere Glas fast vollständig.

Es ist bemerkenswerth, dass die einzelnen Copien offenbare Verschiedenheiten im Temperaturcoefficienten zeigen, welche die Beobachtungsfehler wesentlich überschreiten. Es

Digitized by Google

sind daher auch die folgenden Formeln graphisch aufgestellt worden [1]):

für $n^0\,100 \ldots w_t : w_0 = 1 + 10^{-6} . 875\,t + 10^{-6} . 1{,}25\,t^2$
„ $n^0\,111 \ldots w_t : w_0 = 1 + 10^{-6} . 875\,t + 10^{-6} . 1{,}22\,t^2$
„ $n^0\,114 \ldots w_t : w_0 = 1 + 10^{-6} . 875\,t + 10^{-6} . 1{,}28\,t^2$
„ $n^0\,115 \ldots w_t : w_0 = 1 + 10^{-6} . 873\,t + 10^{-6} . 1{,}25\,t^2$
„ $n^0\,118 \ldots w_t : w_0 = 1 + 10^{-6} . 873\,t + 10^{-6} . 1{,}28\,t^2$

Die Abweichungen der Beobachtungen gegen diese Formeln sind in der letzten Spalte der Tafel p. 525 angegeben.

Um die wahre Aenderung des specifischen Widerstandes von Quecksilber zu erhalten, muss man den linearen Ausdehnungscoefficient des Jenaer Glases (bezogen auf die *H*-Scala).

$$1 + 10^{-6} . 7{,}7\,t + 10^{-6} . 0{,}004\,t^2$$ [2])

berücksichtigen, wodurch sich ergibt

(II) $$w_t' = w^0 [1 + 0{,}000\,882_7\,t + 0{,}000\,001\,26\,t^2].$$

Eine Zusammenstellung der älteren Beobachtungen findet sich bei Guillaume [3]) und auch bei Salvioni [4]), eine graphische Darstellung der Abweichungen des Werthes $w_t : w_0$ verschiedener Beobachter von dem der Reichsanstalt gibt Fig. 9.

Die gute Uebereinstimmung mit Benoît und besonders mit Guillaume dürfte hauptsächlich auf die vollkommene Gleichheit der Temperaturscalen zurückzuführen sein.

Im Folgenden sind die Werthe von $\alpha + \beta t$ und von w_t / w_0 nach Formel (II) mit denen zusammengestellt, welche sich aus dem Mittel der beiden entsprechenden Formeln von Guillaume

$$w_t = w_0 (1 + 0{,}000\,8881\,t + 0{,}000\,001\,010\,t^2)$$

ergeben.

---

1) Aus den mitgetheilten Beobachtungen scheint hervorzugehen, dass die zweigliedrige Formel nicht genügt. Die dreigliedrige Formel

$$1 + 10^{-6} . 872\,t + 10^{-6} (1{,}41 - 0{,}003\,t)\,t^2$$

würde die Beobachtungen besser darstellen.

2) Vgl. M. Thiesen u. K. Scheel, Zeitschr. f. Instr. **12.** p. 295. 1892.

3) Guillaume, Rapport sur l'étude des étalons mercuriels de résistance électrique. Proc. verb. du Compt. rend. **115.** 1892.

4) Salvioni, Nuovi Confronti fra il mio Ohm legale etc. Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei.

Digitized by Google

Grad	$\alpha + \beta t$		w_t / w_0	
	P. T. R.	Guillaume	P. T. R.	Guillaume
0	0,000 882$_5$	0,000 888	1,000 00	1,000 00
5	889	893	4 44$_5$	4 46$_5$
10	895$_5$	898	8 95$_5$	8 98
15	901$_5$	903	13 52$_5$	13 55
20	908	908$_5$	18 16	18 16$_5$
25	914	913$_5$	22 85$_5$	22 83$_5$
30	920$_5$	918$_5$	27 61$_5$	27 55

Die Abweichungen zwischen den Resultaten der beiden, mit vollkommen verschiedenen Methoden und Apparaten geführten Untersuchungen übersteigen die Beobachtungsfehler nicht wesentlich, denn sie bleiben zwischen 0° und 25° unterhalb 0,000 03 Ohm.

Da die einzelnen Copien Unterschiede im Temperaturcoefficienten zeigten, und es möglich wäre, dass ein gerades Rohr andere Resultate gibt, so wurde auch mit einem geraden Normalrohr eine Messung bei 15° ausgeführt, welche bis auf 0,000 01 Ohm mit den Resultaten der Formel (I) übereinstimmte.

Widerstand bei 14,96° 1,01 089
„ „ 0° 0;99 756$_5$

$w_t : w_0 = 1{,}01\,336$, während Formel (I) 1,01 337 ergibt.

Digitized by Google

II. *Ueber Electricitätserregung bei Reibung von Gasen an Metallen; von K. Wesendonck.*

(Hierzu Taf. VII B. Fig. 1—28.)

Die Frage, ob Gase und Dämpfe bei Reibung an festen Körpern und speciell Metall electrisch geladen werden, bietet sich bei Untersuchungen über die Quellen der Electricität von selbst dar, sie hat aber durch ihre Beziehungen zu anderen interessanten Versuchen und Problemen noch ein besonderes Interesse. Einmal liegt es nahe, bei der Entstehung der Luftelectricität an Gasreibung als eine der mitwirkenden Ursachen zu denken, ferner hat man gewisse Erscheinungen, die beim Uebertritt von Electricität aus Electroden in Gase [1]) und bei der Ausbreitung derselben an der Oberfläche von Isolatoren sich zeigen, damit in Zusammenhang gebracht. Dann aber ist es besonders die Annahme mancher Forscher, zwischen Gasen und Metallen fände eine Contacterregung statt, die hier in Betracht kommt; denn bei dem heutigen Stande der Dinge ist es wohl kaum zweifelhaft, dass die Berührungs- und Reibungselectricität einer gemeinsamen Ursache ihre Entstehung verdanken; sind doch die weit höheren Spannungen, welche in letzterem Falle auftreten, von Hrn. v. Helmholtz in vollständig plausibler Weise erklärt worden. [2]) Findet daher bei der Berührung von Gasen mit festen Substanzen, insbesondere mit Metallen, Electricitätserregung statt, so ist mit Bestimmtheit auch das Auftreten von Ladungen infolge von Reibung zu erwarten und zwar unter Umständen recht merkliche Spannungen, wenn man die gewöhnlichen durch Metallcontacte hervorgerufenen Potentialunterschiede als durch Einwirkung der umgebenden Gase wesentlich bedingt ansieht. Die Höhe der Ladung, welche ein Reiber erhalten kann, ist bis zu einem gewissen Grade von den äusseren Umständen unabhängig, indem, wenn der Reiber stets über frische noch

1) Vgl. L. Lehmann, Mol. Phys. 2. p. 242 ff.
2) v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 342. 1879.

Digitized by Google

nicht geladene Strecken des Reibzeuges hingeführt wird, ein bestimmtes Maximum der Spannung endlich stets eintritt. Dies Maximum ist das höchste erreichbare; wird der Reiber cet. par. bei seiner Bewegung nicht immer über neue noch unelectrische Stellen fortgeschoben, so treten schliesslich geringere maximale Ladungen auf. Bedenkt man, dass bei blossem Contact von Metall und Nichtleitern nur sehr schwache Ladungen erzielt werden [1]) trotzdem aber Reibung leicht zu Ladungen führt, die mit den gröbsten Electroskopen nachweisbar sind, so könnte man also bei Verwendung feinerer Instrumente auch bei Gasen ganz entschiedene Effecte erwarten, wenn es z. B. gelänge, solche in neutralem Zustande und in genügender Menge gegen ein isolirtes Metallstück, wie an demselben vorbei mit geeigneter Heftigkeit strömen zu lassen.

Versuche Gasreibung an Metallen als Electricitätsquelle nachzuweisen, sind schon vor langer Zeit angestellt worden. meines Wissens alle mit negativem Erfolge, [2]), während man allerdings bei einigen Isolatoren zu anderen Ergebnissen kam. Årmstrong [3]) legte sich die Frage vor, ob comprimirte Luft ebenso wie Dampf beim Ausströmen Electricität erregen könne. Zu acht Atmosphären in einem etwa sechs Quart fassenden Kessel verdichtet und durch eine Glasröhre ins Freie tretend. ergab Luft erhebliche Ladung des isolirten Kessels, selbst Funken bis zu $^1/_4$ Zoll Länge konnten erhalten werden. Aber Stärke und sogar Vorzeichen der Electrisirung waren zu Zeiten schwankend, Kälte und Feuchtigkeit begünstigten das Auftreten von Ladungen, bei *heissem trockenem* Kessel traten *keine mehr auf;* dagegen in fast unveränderter Stärke nachdem kaustisches Kali in den Kessel eingeführt worden, und darin längere Zeit verweilt hatte. Es war stets nöthig, den Ausströmungscanal möglichst plötzlich zu öffnen. Bei mildem feuchtem Wetter fand sich der isolirte Kessel regelmässig negativ, bei abgeleitetem wurde dann der Luftstrom positiv. Eine bestimmte Erklärung dieser Phänomene gab Årmstrong nicht. Genauere Einsicht in die betreffenden Erscheinungen ver-

1) Wiedemann, Electr. **1.** p. 211.
2) Vgl. Riess, Reib.-Electr. **2.** p. 399.
3) Årmstrong, Phil. Mag. **18.** p. 133 u. 329. 1841.

Digitized by Google

danken wir vielmehr erst Faraday[1]), der ebenfalls bei Gelegenheit seiner so berühmt gewordenen Untersuchungen über Dampfelectricität unser Thema bearbeitete. Er hat bekanntlich gefunden, dass von Flüssigkeitströpfchen freier reiner Wasserdampf electromotorisch ganz unwirksam ist, während bekanntlich sehr energische Ladungen auftreten, sobald Wassertheilchen sich dem Dampfe beimengen. Ganz ähnlich erwies sich in einer sorgfältig gereinigten Kupferbüchse von 46 englischen Kubikzoll Inhalt *verdichtete und getrocknete Luft als völlig unfähig*, beim Ausströmen aus dem Compressionsgefässe kleinen in den Strahl gehaltenen Kegeln aus Metall oder diversen sonstigen starren Substanzen *eine nachweisbare Ladung zu ertheilen.* Eine solche zeigte sich aber sofort, wenn beim Entspannen der Luft infolge adiabatischer Abkühlung *Nebelbildung eintrat.* Die Menge der zu den Versuchen verwendeten Luft war allerdings verhältnissmässig gering, jedesmal etwa 150 englische Kubikzoll.[2]) Auch die Messinstrumente, welche Faraday zu Gebote standen, erscheinen im Vergleiche zu der heute gebräuchlichen als nur wenig empfindlich. Aus den betreffenden Versuchen ist daher wohl zu schliessen, *dass bei Friction trockene Luft verglichen mit Flüssigkeitströpfchen und Pulver nur wenig wirksam ist;* aber keineswegs erschien eine Wiederholung der Experimente mit verbesserten Hülfsmitteln als überflüssig. Faraday hat seine Luft augenscheinlich nicht filtrirt, auch bemerkte er, dass es schwierig gewesen, den vom Compressionsgeruche herrührenden Oelgeruch völlig zu entfernen, es ist aber fast mit Sicherheit zu erwarten, dass in Gasen suspendirte Staubtheilchen bei Reibung etwas Electricität erregen. In der That[3]) hat denn auch Hr. Sohnke[4]) bei Anwendung eines Thomson'schen Electrometers nachgewiesen, dass Luft durch einen Blasebalg

---

1) Faraday, Experiment. Res. **2.** p. 110. §§ 2130 u. 2132. Uebersetzung von Kalischer.

2) Nicht ganz $2^1/_2$ Liter.

3) Bei Armstrong's Versuchen ist nicht mehr sicher festzustellen, was bei seiner getrockneten Luft wirksam war, während trockene erhitzte Luft ganz ohne Wirkung blieb, seine Electroskope waren auch nur wenig empfindlich im Vergleich zu den neueren Instrumenten.

4) Sohnke, Wied. Ann. **28.** p. 559. 1886.

Digitized by Google

mit Heftigkeit gegen ein rauhes Kupferstück getrieben, dem Metalle *negative* Ladung verlieh. Hr. Sohnke entscheidet nicht, ob dieser Erfolg allein von den Staubtheilchen herrühre, obwohl ihm dies wahrscheinlich erscheint, da er keine Versuche mit filtrirter Luft anzustellen Gelegenheit hatte. Benutzung eines Blasebalges scheint übrigens Verfasser von Bedenken nicht ganz frei. Durch die Bewegung der Theile desselben kann nämlich leicht Reibelectricität erzeugt werden, die sich auf die Staubtheilchen der Luft überträgt, besonders wenn Partikelchen, die dem Blasebalge anhaften, losgerissen und von dem Luftstrome mitgeführt werden.

Hr. Spring[1]) hat einen Versuch beschrieben, bei welchem trockene Luft durch eine zwei Millimeter weite Messingröhre (allerdings innerhalb einer feuchten Atmosphäre) gegen den auf etwa 70 bis 80 Grad erwärmten Messingknopf eines Goldblattelectroskopes getrieben wurde. Es zeigt sich dabei eine starke Divergenz der Goldblättchen freilich von wenig constantem Charakter. Hr. Spring glaubt dieses Resultat auf Rechnung des Erwärmens setzen zu sollen; dadurch sei die dem Metalle adhärirende Gasschicht entfernt und so der bewegten Luft die Möglichkeit gewährt worden, sich direct an dem Metalle selbst zu reiben. Faraday's negatives Resultat erkläre sich aus dem Umstande, dass bei seinen Versuchen die Luft nur mit der adsorbirten Hülle in Berührung gekommen, also eigentlich Reibung von Luft an Luft stattgefunden habe, die begreiflicher Weise zu keiner Electricität führte. Die Hrn. Elster[2]) und Geitel haben indessen bei einer Wiederholung des Spring'schen Experimentes seine Angaben durchaus nicht bestätigt gefunden. Eine Erwärmung, wie sie der belgische Forscher anwandte, erwies sich als völlig unwirksam. Auch dürfte von vornherein feststehen, dass eine solche Erhitzung durchaus nicht im Stande ist, die adsorbirten Gasschichten einigermaassen vollständig zu entfernen. Mit Recht erklärt daher wohl Hr. Sohnke[3]) das Spring'sche Resultat als durch Wasserreibung bedingt, indem der Luft-

1) Spring, Bull de l'Acad. Belg. (3) **7.** pag. 6. 1882.

2) Elster, Wied. Ann. **19.** p. 608. Anm. 1883.

3) Sohnke. Ursprung der Gewitterelectr. p. 48. 1885. Fischer's Verlag. Jena.

Digitized by Google

strom, bei seiner Ausdehnung sich abkühlend, Condensation veranlasste, welche der Beobachtung des Hrn. Spring entging.

Weiter hierher gehörige Forschungen sind Verfasser nicht bekannt geworden und erlaubt derselbe 'sich daher nunmehr über eine Reihe eigener einschlägiger Versuche näher zu berichten. Einige vorläufige Mittheilungen über das vorliegende Thema sind bereits erschienen (Naturwiss. Rundsch. VI. p. 453 und VII. p. 29 und p. 225).

Der Umstand, dass comprimirte Gase von der Industrie in grösserem Maassstabe in den Handel gebracht werden, erleichtert gegenwärtig die Anstellung von Untersuchungen, wie sie hier in Betracht kommen, erheblich, indem man über grosse Gasmengen unter hohem Drucke verfügen, und also stärkere und länger andauernde Reibungen bewirken kann, als dies Faraday seiner Zeit möglich gewesen. Man besitzt auch jetzt treffliche sichere und vollkommen dicht schliessende Compressionsgefässe, welche ein gefahrloses Arbeiten trotz sehr hoher Drucke gestatten und in denen man ohne Verlust die eingepressten Gase bis zu geeigneter Versuchszeit aufbewahren kann. In Betracht kommen hier zwei Berliner Firmen, nämlich die Actiengesellschaft für Kohlensäureindustrie [1]) und die Elkan'sche Fabrik für comprimirten Sauerstoff. [2]) Erstere liefert, wie bekannt, verflüssigtes sehr reines Kohlendioxyd in cylindrischen Eisengefässen [3]), Taf. VII B Fig. 1, deren grösste 8 kg liquiden Inhaltes fassen. Das Abschliessen und Oeffnen erfolgt durch eine aussen (bei *c*) mit Rad versehene Verschlussvorrichtung, welche einen Ebonitpfropf (*c*, Taf. VII B Fig. 2) gegen die Mündung (*a*) presst und sie so sicher verschliesst. Durch Nachlassen der Schrauben kann man die Kohlensäure nach Belieben in mehr oder minder schnelle Strömung versetzen. Der Austrit des Gases erfolgt durch die Kammer (*d*) und den kurzen Ansatz (*e*, beide aus Messing); in dessen innerlich weiteren Theile (*i*) man das verdickte Ende (*β*, Fig. 3) eines sogenannten Nippels aus Messing einsetzen und mittels der Mutter (*α*) festpressen kann. Hierzu ist aussen an *e* (Fig. 2) ein Ge-

1) Berlin, Lindenstr. 20, 21.
2) Berlin, Tegelerstr. 15.
3) Diese sollen fortan kurz Actiengefässe heissen.

Digitized by Google

winde eingeschnitten. Hr. Dr. Elkan liefert bis zu 100 Atmosphären verdichteten Sauerstoff in Stahlbomben (Fig. 4) bei denen man ebenfalls einen Nuppel vollkommen dicht mittels Differentialschraube anzubringen vermag. Fig. 5 zeigt die Verschluss- und Ausströmungstheile im Durchschnitt. Bei *k* ist über dem konisch gearbeiteten Theile des Messingaufsatzes *A B* Fig. 4 ein Gewinde eingeschnitten, in das ein entsprechendes (*g*, Fig. 6) aussen an der Mutter *f* des Nippels angebrachtes passt. Im Innern verschraubt sich die Mutter mit einem Gewinde, das an der Ausströmungsröhre des Nippels vorhanden ist. So gelingt es, indem man erst *g* Fig. 6 in *k* Fig. 5 einschraubt, dann ebenso das Nippelrohr bis es dem konischen Theil bei *m* Fig. 5 aufsitzt, und dann die Mutter *f* fest anzieht [1]), einen luftdichten Abschluss zu erzielen, sodass alles Gas durch den Nippel hindurch seinen Ausweg finden muss, falls überhaupt die Bombe geöffnet ist. Der Verschluss der Bombe erfolgt durch eine vorn etwas zugespitzte Stahlspindel, die bei *x x x* Fig. 5, ein Gewinde trägt und sich mittels eines Schlüssels (Fig. 7) so weit einschrauben lässt, dass bei *y* ein vollständiger Verschluss des Gaskanales *z z y u* erfolgt durch Anpressen von reinem Metall an reines Metall. Bei sorgfältigem Aufdrehen kann man die Geschwindigkeit des austretenden Gasstromes innerhalb weiter Grenzen verändern und recht genau reguliren. Die Compressionspumpe arbeitet ohne Fett, indem die Kolbendichtung ohne Anwendung von Schmiermitteln geschieht (bis in die neueste Zeit mittels rein metallischer Packung, dann auch durch fettfreie Ledereinlagen) [2]). Der Sauerstoff wird entwickelt, indem Bariumoxyd zuerst bei niederer Temperatur mit Luft, welche ein Wattefilter und Hürden mit Aetzkalk und Aetznatron zum Zwecke des Trocknens passirt hat, in Berührung kommt, und dann der Glühhitze ausgesetzt wird. Hr. Elkan übernahm es auch, Luft zu comprimiren, indem er den Sauerstoffgenerator ausschalten, sonst

---

1) Durch Klopfen auf die Flügel *o p* kann man recht fest anschrauben. Der Conus am Nippel ist etwas abgerundet und berührt bei *m* Fig. 5 nur linear reines Metall gegen reines Metall gepresst, was sehr dicht hält.

2) Ebenso ist die Stahlspindel fettfrei und wird stets vor dem Einführen in die Bombe noch mit Schmirgel blank geputzt.

Digitized by Google

aber das Verdichten in gleicher Weise vornehmen liess. Luft und Sauerstoff können so zu 100 Atmosphären zusammengedrückt in kleineren 500 Liter fassenden, oder in grösseren 1000 Liter fassenden Stahlbomben geliefert werden. Fraglich ist allerdings zunächst, inwieweit es gelingt, genügende Reinheit in Bezug auf Staub und Feuchtigkeit zu erzielen, welche beide Dinge ja voraussichtlich sehr leicht Veranlassung zu Electricitätsbildung geben konnten. Der Sauerstoff selbst ist nach den Analysen des Hrn. Hempel recht rein. Leider sammelt sich in den Bomben ein bräunlicher Staub an, der natürlich von den ausströmenden Gasen leicht mitgerissen wird. Um die Reinigung vorzunehmen, muss man den Aufsatz aus Messing *A B* Fig. 4 auslöthen und nach geschehenem Auswischen und eventuellen Waschen und Trockenglühen der Bombe wieder anlöthen was nicht wenig mühsame Operationen verlangt, da ja alles sehr dicht und fest sein muss. Es empfahl sich daher, die Gelegenheit zu benutzen, wenn ganz neue, bisher noch nicht gefüllte Bomben, die jedenfalls zu reinigen und zu trocknen sind, in Gebrauch gestellt wurden. Auch trug Hr. Elkan Sorge, die der Luft ausgesetzten Theile durch Zubinden möglichst vor Staub und Feuchtigkeit zu schützen. Ferner wurde vor jedem Versuche mit einer frischgefüllten Bombe die konische Vertiefung des Aufsatzes *A B* bis zur Stahlspindel sorgfältig ausgewischt und dann etwas Gas mit Heftigkait in die freie Atmosphäre ausströmen gelassen. Dies fegte die Ausströmungskanäle von eventuell darin befindlichen Partikelchen frei. Man sah fast immer, gegen das Licht blickend, eine Staubwolke aus der Bombe hervorschiessen, die aber bei der zweiten und dritten Wiederholung fast regelmässig verschwand. Alsdann wurde der ebenfalls ausgewischte, innerlich blanke Nippel aufgeschraubt und die Bombe mit den Apparaten verbunden, an denen die Gasreibung eintreten sollte. Als solche dienten zunächst kleine Becherchen, ca. 35 mm lang, die Mündung ca. 30 mm weit, welche einfach durch Einpressen von dünnem Messingblech in eine runde hölzerne Hohlform erhalten wurden. Um die Reibung zu vermehren wurde auch wohl ein Stück Messingdrahtnetz zugleich mitgepresst, sodass es das Innere des Becherchens auskleidete. Einen an dieses angelötheten Messingdraht kittete man auf ein cylindrisches

Digitized by Google

Glasgefäss (*u*, Fig. 8), an dessen Rand zur weiteren Fixirung man auch noch das Becherchen selbst mit Wachs anklebte. In das Innere des Becherchen wurde dann die Ausströmungsröhre des Nippels eingeführt, sodass die Gase beim Ausfliessen die Luft aus dem Innern verdrängen und sich am Boden, wie an den Seitenwänden reiben mussten (vgl. Fig. 9). Der Messingdraht führte zu einer gleich zu beschreibenden Wippe und mittels dieser zum Electrometer. Das durch die Glascylinder isolirte Becherchen befand sich bei den Versuchen entweder in dem gleich zu erwähnenden Schutzkasten, oder in einem besonderen Blechkasten, aus dem dann der Draht α (Fig. 10) durch ein in die Oeffnung β eingekittetes Glasröhrchen isolirt heraustrat. Statt des Becherchens verwandte man später einen dem von Faraday benutzten nachgebildeten Kegelapparat (Fig. 11). Ein zweimal umgebogener Glasstab *A B C* ist in einem Holzklötzchen bei *C* eingekittet, das seinerseits wieder am Boden des würfelförmigen (etwa 23 cm Seitenlänge) Blechkasten *E F G H* angekittet ist. Bei *B* ist mittels einer Messinghülse α das Messingrohr *a* aufgekittet, das einerseits sich zu einer Hülse *b c d e* erweitert, andererseits in einen Messingtrichter *D E* übergeht. Die Hülse steckt bis zu *d c* in der Durchbohrung eines grossen (4 cm Durchm.) Gummipfropfens *k i j k*, der wiederum in einen ringförmigen Ansatz an dem Blechkasten eingeschoben ist. Bei δ ist ein Draht $\delta\delta$ angelöthet, der zur Ableitung des Trichters der Röhre *a* und der Hülse dient. In letztere hinein geht der Gummipfropf *p q*, der über die Ausflussröhre des Nippels *f g* geschoben ist (bei *g* liegt die Mündung). Das Ende *A* des Glasstabes trägt mittels einer aufgekitteten Hülse β ein cylindrisches Messingstück *s* in dessen Durchbohrung ein Gewinde eingeschnitten ist, das als Mutter für eine theilweisse ebenfalls mit Gewinde versehene Spindel *r t* dient. Diese trägt vorn einen Hohlkegel aus Messing *K K* von etwa 33 mm Seitenlänge und nahe gleichem Durchmesser, welcher dem Trichter gegenübersteht, und sich durch Drehen der Spindel in die Oeffnung des Trichters hineinschrauben lässt, bis er in diesem festsitzt.[1]) *l* ist eine kleine Scheibe, die das Drehen der Spindel erleichtert. Ein starker

1) Die Verschiebung beträgt im Ganzen etwa 24 mm.

Digitized by Google

kupferner Draht $u\,v$ ist an l central angelöthet und tritt durch das Glasröhrchen [1]) $r\,\sigma$ isolirt aus dem Kasten heraus. Ein biegsamer dünner Messingdraht ζ, bei v angelöthet, führt dann über die schon früher erwähnte Wippe zum Electrometer. Der Blechkasten ist durch einen Deckel, den man noch mit Wachskitt und Guttaperchapapier dichtete, fest verschlossen. R ist eine mit Ringansatz versehene Oeffnung (4 cm weit) im Deckel zum Auslassen der Gase und eventuellen Hineinsehen dienend, gewöhnlich mit einem Gummipfropfen verschlossen oder auch wohl mit einem durchbohrten solchen mit eingesteckter Chlorcalciumröhre (Fig. 12). [2])

Der Draht ζ, resp. der Draht des Becherchens führte, wenn nöthig, von Siegellackstützen getragen, durch eine seitliche Oeffnung in einen, aus mit Stanniol beklebten Pappwänden, gebildeten Kasten hinein, als dessen Decke ein eisernes verzinktes Drahtnetz diente, während er vorn durch zwei Vorhänge aus Stanniol verschlossen werden konnte. Innerhalb des Kastens lag die Mündung einer langen Zinkröhre ($A\,B$ Fig. 13), durch die ein Kupferdraht zum Electrometer führte. Hierzu war quer über die im Kasten befindliche Mündung derselben eine Siegellackstange gekittet; eine Durchbohrung dieser durchsetzte der Draht, durch eine auf ihm befestigte Klemmschraube am Zurückweichen in die Röhre hinein verhindert. Am anderen Ende stand in Paraffin eingelassen eine kurze, unten zugeschmolzene Quecksilber enthaltende Glasröhre a, um sie herum war der Kupferdraht bis zur Spannung gewunden und verdrillt, sein Ende dann in das Quecksilber eingetaucht. Von a ging ein Draht zu einem γ kleinen Quecksilbergefässchen b, von diesem dann ein Draht λ zur Klemme x oben am Electrometer E. Dieses nach den Angaben von Hrn. v. Helmholtz vom Mechaniker Voss gebaut, war derselben Art, wie das von Hrn. Blake gebrauchte

1) Für gewöhnlich wird das Glasröhrchen aussen bei σ zugekittet, schon um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Will man den Kegel verstellen, was durch Drehen von $u\,v$ von aussen ohne Oeffnen des Blechkastens geschehen kann, so erweicht man mit einer Flamme den Siegellack.

2) a ist etwas Watte, die das Hineinfallen von staubförmigen Theilchen in den Kasten verhindert.

Digitized by Google

Instrument, auf dessen Beschreibung ich hiermit verweise.[1]) Dasselbe erwies sich als für die vorliegenden Untersuchungen recht brauchbar[2]) und genügend constant, auch liess sich ihm eine grosse Empfindlichkeit geben. Einiges Nähere darüber ist bei den betreffenden Versuchen angegeben. Durch Temperaturänderungen finden anscheinend leicht Nullpunktsverschiebungen von erheblicher Grösse statt; lässt man das Instrument längere Zeit unbenutzt stehen, so erscheint häufig die Scala aus dem Gesichtsfelde verschwunden, indessen gelingt es leicht mittels des Torsionskopfes eine gewünschte genügend constante Einstellung zu erzielen für die Dauer der Versuche. Das Electrometer, wie alle Zuleitungsdrähte, konnten mit metallischen abgeleiteten Schutzhüllen umgeben werden. Die Klemmschraube, die mit dem einen Pole der Zamboni'schen Säulen in Verbindung steht, fasste einen an die Wasserleitung gelötheten Kupferdraht u. Der in dem Quadranten spielende Aluminiumflügel, welcher also durch die Electrometerklemmschraube und die Drähte $\lambda\gamma$ und $\varkappa i$ mit dem schon früher genannten Schutzkasten $MNOP$ communicirte, konnte mittels einer Wippe[3]) bald zur Erde abgeleitet, bald mit dem isolirten Kegel des Faraday'schen Apparates, resp. den Becherchen verbunden werden.

Die Wippe I, Fig. 14, taucht in je vier von sechs in einen Paraffinklotz eingeschnittenen, theilweise mit Quecksilber gefüllten Löchern $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\varphi$, von denen je α und ε, δ und γ durch einen Draht verbunden sind. In α taucht der durch die Zinkröhre AB vom Electrometer kommende Leitungsdraht $\varkappa i$; in β der vom Kegelapparat, resp. Becherchen herrührende ξ; γ ist zur Erde abgeleitet durch einen Draht ψ, der an den Draht $\mu\nu$, welcher von der Schutzröhre AB zur Wasserleitung (beiderseits verlöthet) führt, angelöthet ist. An $\mu\nu$ sitzt eine

1) Blake, Wied. Ann. 19. p. 519. 1883.

2) Zeitweise wurde eine Dämpfung verwendet, indem man an den Spiegel ein Glasstäbchen mit Platinplättchen ankittete und dieses in Schwefelsäure eintauchen liess. Meist waren aber die Schwingungen des Aluminiumflügels, wenn man den Spiegel mit zwei symmetrisch angebrachten Gewichten beschwerte, nur noch wenig störend auch ohne Dämpfung.

3) Wippe I, wie sie in Zukunft heissen soll.

Digitized by Google

Klemmschraube, welche die übrigen Ableitungsdrähte aufnimmt, nämlich vom Blechkasten, in dem der Kegelapparat steht, vom Drahtnetzdach des Schutzkastens, dessen innere Stanniolverkleidung mit der Zinkröhre in Verbindung ist, dann δ von der Hülse und dem Trichter des Kegelapparates und endlich einen von der gleich zu erwähnenden Wippe *II* herrührenden Kupferdraht. Die Wippe *I* selbst besteht aus einer starken Glasröhre, in deren jedes Ende die miteinander verlötheten Enden von zwei dicken bügelförmigen Kupferdrähten $a_1 b_1$, resp. $a_2 b_2$ und eines geraden nach abwärts gehenden c_1, resp. c_2 eingekittet sind. Hat die Wippe die Lage wie in der Figur, so ist der Kegelapparat durch $\zeta \beta c_1 a_1 \alpha K i$ etc. mit dem Electrometer verbunden und isolirt. Legt man um, sodass b_1 und b_2 in γ und δ tauchen, so ist der Kegel über $\zeta \beta a_1 b_1 \gamma$ und der Aluminiumflügel des Electrometers über $\alpha \varepsilon c_2 b_2 \delta \gamma$ zur Erde abgeleitet. Taucht in φ der Poldraht eines Elementes, so ist bei der ersten Lage der Wippe Kegel wie Electrometer aut das Potential des betreffenden Poles geladen, indem ja φ mit $\varepsilon \alpha$ und β und dadurch mit den Drähten ζ und $K i$ verbunden ist. Legt man um, so ist alles abgeleitet bis auf φ, das dann vollkommen isolirt ohne weitere Verbindung bleibt. Man kann so die Empfindlichkeit des Electrometers prüfen, aber auch die Güte der Isolation, indem man bei der ersten Stellung der Wippe den Poldraht[1]) des Elementes aus φ herausnimmt und zusieht, ob die Einstellung des Electrometers dabei genügend constant bleibt. Berührt man, wenn dies der Fall, alsdann den Kegel im Kasten durch die Oeffnung *R* hindurch ableitend mit einem Draht, so muss die Scala bei einem guten Zustande aller Verbindungen sofort auf die Nullstellung zurückgehen. Sind Glasstützen und Gefässe im Innern des Kastens mit einer Ladung versehen, was sehr leicht absichtslos eintreten kann, so wird beim Umlegen der Wippe aus der Ableitungs- in die Isolirstellung ein Ausschlag erfolgen, den man natürlich zu beachten hat. Bei längerem ruhigen Stehen (ohne Anfassen u. dgl.) der im abgeleiteten Kasten befindlichen Gegenstände verlieren sich deren Ladungen mit der Zeit, aber man muss sich natürlich stets überzeugen, ob kein von ihnen

1) Dazu ist dieser mit Guttapercha überzogen, sodass man ihn isolirt anfassen kann.

Digitized by Google

herrührender Ausschlag vorhanden ist. Als Element diente ein sogenanntes hohes Daniell, dessen Poldrähte in die Klemmen ψ und χ befestigt, mit den beiden Quecksilbernäpfchen μ und ν eines Quecksilbercommutators (Fig. 15) verbunden waren. In die Klemme ζ wurde der zur Wippe *I* in die Klemme ξ der zur Erde geleitete Draht eingebracht. Dann ist je nach der Lage der Wippe *II*[1]) das Näpfchen φ der Wippe *I* mit dem positiven oder negativen Pol verbunden (man kann also die Empfindlichkeit durch Ausschläge nach beiden Seiten hin prüfen), während der andere negative, resp. positive Pol des Elementes das Potential der Erde hat. Das Ablesefernrohr nebst Scala stand auf einem dreibeinigen verstellbaren Tische neben dem Pappkasten beinahe drei Meter von dem Electrometer entfernt. An der Glasröhre der Wippe *I* war ein langer Glasstab angebracht, der durch einen Schlitz in dem als Decke dienenden Drahtnetz aus dem Pappkasten hervorragte und das Umlegen von aussen zu besorgen gestattete.

Zunächst wurde nun versucht, ob ein schwacher Strom aus einer der von Hrn. Elkan gelieferten, mit comprimirter Luft gefüllten Bomben nicht schon Spuren von Ladung hervorrufe; dazu stellte man zunächst das Becherchen mit Glasfuss in den grossen, wie oben erwähnt abgeleiteten Pappkasten, brachte die ebenfalls mit der Erde verbundene Bombe[2]) auf einem verstellbaren Tische so an, dass der Nippel durch eine Oeffnung in dem Pappkasten in das Innere des aufgestellten Bechers hineinragte. Waren die Stanniolvorhänge heruntergeklappt, so befand sich das zu ladende isolirte System gegen äussere Einwirkungen vollständig geschützt. Das Electrometer besass zur Zeit dieser Versuche eine Empfindlichkeit von etwas über 400 Scalentheilen für einen Daniell.[3]) Oeffnete man nun, nachdem der Wippe die richtige Stellung gegeben, durch Drehen mit dem Schlüssel langsam und vorsichtig den Ausströmungskanal, sodass ein gleichmässiger Luftstrom sich in das Becherchen ergoss, so trat keine Spur einer entschiedenen

1) Nämlich der Wippe des Quecksilbercommutators.

2) Ein um die blanken Messingtheile der Bombe gewickelter Draht führte zu der obenerwähnten Klemmschraube an μ ν.

3) Scalentheile wollen wir in Zukunft mit μ bezeichnen, 60$^{\mu}$ bedeutet also 60 Scalentheile.

Digitized by Google

Bewegung der Scala ein, selbst wenn das Strömen ca. eine Minute lang anhielt. Es zeigte sich absolute Ruhe oder nur kleine doppelsinnige Schwankungen von ca. einem Scalentheil, wie sie aber auch ohne alle Luftbewegung eintreten. Erst wenn man mit Heftigkeit und unter Brausen die Luft herausströmen liess, eschien ein merklicher Ausschlag, der bei sehr heftigem Strömen, indem man innen mehr mit dem Schlüssel öffnete, bis zum Verschwinden der Scala führen konnte. Lässt man sehr heftig in die freie Atmosphäre ausströmen, so beobachtet man wohl Bildungen von Nebeln, wie mir bereits Hr. Elkan mittheilte, welche ja schon durch die infolge der bedeutenden beinahe adiabatischen Ausdehnung eintretenden Abkühlung aus der umgebenden Atmosphäre niedergeschlagen werden können, auch wenn der Gasstrom selbst keine Feuchtigkeit enthält. Weder in noch an dem Becherchen fand sich indessen auch nur eine Spur von Wasser, ebensowenig war Nebelbildung bei den Versuchen selbst zu beobachten. Immehin wurde zur grösseren Sicherheit das Becherchen in einen Blechkasten, wie früher erwähnt, eingeführt, dessen Inneres sich austrocknen liess[1]) und den man mit Luft aus der Bombe füllen konnte, sodass also das geriebene Metall mit demselben Gase umgeben war, das auch zur Electricitätserregung dienen sollte. Der Nippel wurde mittels Gummipfropfens möglichst dicht in eine seitliche Oeffnung des abgeleiteten Kastens eingesetzt, bei heftigem Strömen musste natürlich der Pfropfen oben aus dem Deckel entfernt werden. Der Verbindungsdraht zum Pappkasten war noch besonders durch Metallschirme geschützt. Die Resultate bleiben indessen hier wie bei den früheren Versuchen dieselben. Zeigte sich eine Ladung, so war diese in beiden Fällen indessen mit einer gewissen Zweideutigkeit in Betreff des Vorzeichens behaftet, die also bei der Einführung des Becherchens in den Blechkasten nicht gehoben wurde. Bei den Arbeiten im Pappkasten zeigte sich bei zunehmendem Strömen zunächst negative Electricität, dann bei verstärktem Ausströmen erhebliche positive Ausschläge bis zum Verschwinden der Scala. Die Grösse der negativen Ladungen war sehr verschieden, oft zeigte sich nur eine kleine negative Bewegung,

1) Die Oeffnung im Deckel, welche die Fig. 10 zeigt, wurde dann mit einem Gummipfropfen verschlossen.

Digitized by Google

bevor die entgegengesetzte eintrat.[1]) Als dann das Becherchen in den eigenen Blechkasten gebracht war, zeigten sich bei wiederholten Versuchen nur negative Ladungen, bis über ein Daniell hinaus, und keine positiven, letztere waren nur bei den allerersten Versuchen zu bemerken, sodass man auf den Gedanken kam, noch nicht vollständig erreichtes Austrocknen sei die Ursache davon. Aber spätere Versuche, wo Entfernung der Feuchtigkeit nichts zu wünschen übrig liess, ergaben wieder das frühere Resultat, kleine negative Ausschläge mit darauf folgenden grossen positiven. Nur einmal noch fand sich eine erhebliche negative Ladung, es machte auch keinen erheblichen Unterschied, ob in dem Becherchen Messinggaze sich befand oder nicht. Bei dieser Zweideutigkeit der Versuche liess ich den Kegelapparat construiren, und erhielt damit dann auch befriedigendere Resultate. Kegel und Trichter wurden übrigens in der Folge öfter vom Mechaniker nachpolirt (mit Schmirgel und sogenanntem Wiener Kalk und Alkohol), um stets mit einer blanken und reinen Metallfläche arbeiten zu können. Vermehrung der Reibung durch das Drahtnetz hatte sich ja als nicht wesentlich erwiesen. *Wurde nun der Kegel weit aus dem Trichter herausgeschraubt, so zeigte sich regelmässig negative Ladung, dagegen positive, wenn der Kegel ganz in den Trichter hineingestellt war*, sodass der Luftstrom durch den engen Zwischenraum sich durchzwängen musste; dieser konnte dabei so eng gewählt werden, dass eben kein Contact eintrat, was mit einem kleinen Galvanoskop und Element zu constatiren war, mit dessen Polen Kegel und Trichter verbunden wurden. Uebrigens war die äusserste Enge gar nicht einmal nöthig, um positive Ausschläge zu erhalten. Es sei hier eine Versuchsreihe als Beispiel mitgetheilt, zugleich auch bemerkt, dass, wenn man starke Bewegungen des Electrometers erzielen wollte, leicht eine grosse 1000 Liter enthaltende Bombe in sechs Versuchen geleert wurde. Man verbrauchte also ganz erhebliche Gasmengen, und versteht, warum Faraday bei seinen Versuchen Ladungen nicht nachznweisen vermochte. Das Electrometer besass übrigens nicht mehr die frühere

1) Vielleicht hängt das von der Schnelligkeit, mit der die Bombe aufgedreht wird, ab.

Digitized by Google

Empfindlichkeit. Ein neuer Aufhängefaden hatte eingezogen werden müssen, die Ausschläge eines Daniell sollen von jetzt ab gelegentlich bei den einzelnen Versuchen angegeben werden. Am 28. Mai 1891 zeigten sich bei weit abstehendem Kegel dreimal hintereinander starke negative Bewegungen, zuerst von 360 Scalentheilen, während ein Daniell 155 gab, dann bei weiterem Oeffnen verschwand bei zwei folgenden Versuchen die Scala aus dem Gesichtsfelde (Nullpunkt liegt bei 450, bei negativer Bewegung nehmen die Zahlen ab). Jetzt wurde der Kegel möglichst weit in den Trichter hineingeschraubt, alsdann stellte sich zunächst noch ein ziemlicher negativer Ausschlag ein (150 μ), dann aber kehrt die Bewegung um und geht bis weit über die Scala hinaus im positiven Sinne. Das zweite mal tritt nur ein kleiner negativer Ausschlag ein, 2—3 μ darauf ein positiver von 530 μ. Hiermit ist die Bombe entleert und eine Versuchsreihe zu Ende. Dass mit nahem Kegel gearbeitet wurde, als die Bombe bereits weiter geleert war, bedingt nicht etwa das Auftreten der positiven Ladung. eine solche trat auch ein, wenn man mit ganz vollen Gefässen experimentirte.

Es liegt nahe, diese Erscheinung im Anschluss an Faraday's Ausführungen so zu erklären, dass der weit abgestellte Kegel einfach als Receptor wirkt, indem er die negative Ladung der Luft aufnimmt, welche diese durch Reibung im Ausströmungskanale der Bombe erhalten, während bei weiter hineingeschraubtem Kegel eine energische Friction an diesem selbst eintritt, wodurch er positiv electrisch wird. Es schien von Interesse, diese Annahme etwas näher zu prüfen. Dazu wurde ein 2 m langer Cylinder von 40 cm Durchmesser aus Zinkblech angefertigt (Fig. 16), dessen Enden durch zwei Deckel verschliessbar und mit Chatterton compound möglichst zu dichten waren. Der eine Deckel *A* gestattete mittels eines durchbohrten Gummipfropfens den Nippel einer Compressionsbombe luftdicht bei *a* einzuführen. Auf der anderen Seite ging durch den Deckel *B*, und zwar um mehr Halt zu gewähren, mittels zweier durchbohrter Gummipfropfen, jedoch durch eine Glasröhre von diesen isolirt, ein Kupferstab *e g*, dessen eines Ende einen ca. $^4/_5$ der Weite des Cylinders ausfüllenden Blechtrichter *C* trug. Der Stab *e g* war ausserhalb

Digitized by Google

des Cylinders zunächst von einer Glasröhre *ff* und dann von einer abgeleiteten Kupferröhre *lm* als Schutzhülle umgeben. Ein durch passende Metallschirme geschützter angelötheter Draht *s* führte zu dem Näpfchen *β* der Wippe *I* und also auch zum Electrometer, resp. zur Erde je nach der Lage der Wippe. *b c d* sind kleine Ansatzröhren, zwei derselben (*d* und eine der anderen Seite) dienten dazu, den Cylinder unter Anwendung eines Blasebalges mit durch Watte filtrirter getrockneter Luft zu füllen. Die Dimensionen des übrigens abgeleiteten grossen Cylinders waren so gewählt, dass einmal selbst bei heftigstem Ausströmen aus der Bombe am geöffneten anderen Ende nur mehr ein schwacher Luftzug zu verspüren war, und andererseits, dass nur ein kleiner Theil des Luftstromes mit den Wänden zusammentraf. Die geringe Bewegung der Luft war nach dem Früheren nicht im Stande, den Trichter *C* zu electrisiren, trat aber die Luft negativ geladen aus der Bombe heraus, so wurde sie vom Trichter zum grössten Theile aufgefangen und musste an ihn ihre Electricität abgeben. In der That wurden so die Ausschläge am Electrometer bis zu $1^1/_2$ Daniell erhalten, also recht bedeutende, wenn die Luft mit Heftigkeit aus der Bombe herausstürzte, was sich bei wiederholten Beobachtungen bestätigte. Es ist also mit Bestimmtheit anzunehmen, dass die Reibung im Ausflusskanal die Luft negativ ladet, die Bombe musste alsdann positiv werden. Auch dies wurde geprüft. Man stellte eine Bombe auf eine Glasplatte zugleich mit einem zum Halten dienenden Gestell und umgab sie mit einem abgeleiteten Metallcylinder und auch sonst möglichst mit schützenden Metallschirmen, ein Kupferdraht verband sie mit der Wippe *I* wie sonst den Kegel. Während nun ein zur Wasserleitung führender Draht mit der Hand an die Bombe gehalten wurde, fasste die andere Hand den Schlüssel und öffnete den Ausströmungskanal. Hierauf liess man den Schlüssel los und entfernte dann erst den Ableitungsdraht. Erfolgte das Ausströmen mit genügender Heftigkeit, so zeigten sich in der That positive Ladungen von entsprechender Grösse, solange nicht Wasser in dem Nippel sich niederschlug, was man an einem gurgelnden Geräusch bemerken konnte. Dann traten negative Ausschläge ein. Der Nippel kühlt sich nämlich bei starker Luftbewegung erheblich

Digitized by Google

ab, was leicht starke Niederschläge aus der umgebenden Atmosphäre zur Folge hat. Die Electricität verdankt also jedenfalls nicht, woran man allenfalls denken könnte, ihre Entstehung Erschütterungen[1]) des geriebenen Körpers (des Becherchens oder des Kegelapparates), wobei ja Reibelectricität sich bilden könnte. Die aus der Bombe tretende Luft ist selbst schon geladen, auch die Friction von Theilen der Bombe gegeneinander und die Uebertragung der Electricität durch Staub kann nicht schuld sein, sonst hinge das Vorzeichen der Ladung nicht von der Stellung des Kegels ab. Es muss also die Reibung des ausfliessenden Gases oder darin schwebender Partikelchen wirksam sein; aber es wäre möglich, dass Reibungen an den Glasstützen des Kegelapparates (man denke an die p. 530 erwähnten älteren Versuche) dabei stark mitwirkten, etwa das Resultat bei weit abstehendem Kegel bedingten. Indessen Anbringen eines mit dem abgeleiteten Kasten durch angelötheten Draht verbundenen Schutzbleches änderte nichts an dem Sachverhalt. In Fig. 17 zeigt *l m n* das zweimal umgebogene den Luftstrom von den Glasstützen abhaltende Blech. Ebensowenig ist an die Reibung an dem Gummipfropfen, der natürlich stets ganz hinter der Mündung des Nippels liegen musste, zu denken.

Diese Versuche zeigen selbstverständlich nur, dass Luft, die noch Staub und etwas Feuchtigkeit enthält, unter heftiger Reibung an Metall sich recht merklich zu laden vermag. Auch bei dem Kegelapparat war keinerlei Nebelbildung oder Niederschlag zu beobachten.[2]) Es ist also wesentlich wohl der Staub, wenn nicht die Luft selbst, welcher den Erfolg bewirkt; den stark abgekühlten Nippel darf man freilich nicht direct mit der Atmosphäre in Berührung bringen, man muss ihn vielmehr bis zu seiner Erwärmung in Verbindung mit dem getrockneten Kasten lassen. Trotzdem beobachtete ich einmal einen Wasser-

1) Spätere Versuche zeigen, dass heftiges Ausströmen sozusagen keine Electricität liefert bei staubfreier trockener Luft, das könnte aber keinen Unterschied machen, wenn Erschütterung des geriebenen Körpers wirksam wäre.

2) Durch die Oeffnung *R* konnte man bei verschlossenem Kasten mittels eines Augenspiegels beobachten, ob beim Ausströmen irgend eine Trübung oder dergleichen an dem Kegel sich zeigte.

Digitized by Google

tropfen in dem konischen Raume bei *M* (Fig. 5), dort, wo der Conus des Nippels aufsitzt, der eventuell der adiabatischen Abkühlung seine Entstehung verdankt. Oft aber blieb alles ganz trocken trotz lebhafter Electricitätserregung. Meist fand sich an besagter Stelle ein gewöhnlich recht geringer Staubansatz, wohl von Theilchen herrührend, die aus der Bombe mitgerissen worden.

Ich habe mich mit diesen Versuchen an nicht völlig gereinigter Luft eingehender befasst, obwohl sie in gewisser Hinsicht nicht entscheidend sind, weil sie uns über das Verhalten gewöhnlicher Luft einigen Aufschluss geben, was vielleicht nicht ohne alle Bedeutung ist. Es war aber natürlich in hohem Grade wünschenswerth, mit weiter gereinigter Luft zu experimentiren. Um zunächst eine bessere Filtrirung zu ermöglichen, brachte Hr. Elkan vor dem Einsaugerohr seiner Pumpe ein ca. 50 cm langes und 10 cm weites Blechrohr an, welches mit reiner Watte vollgestopft wurde; durchlöcherte Böden und Drahtnetze verhinderten das Herausfallen und Mitgerissenwerden der Watte. Die früher erwähnten Trockenapparate schaltete man aus, da von diesen leicht pulverförmiges Material mitgerissen werden konnte. Die Pumpe stand also direct mit dem Watterohr und dadurch auch mit der freien Atmosphäre in Verbindung, dagegen wurde in die Bombe in Stangenform gegossenes Aetzkali eingebracht. Hierzu musste der umständliche früher erwähnte Process des Auflöthens vorgenommen werden, der aber zugleich eine sorfältige Reinigung des Innern der Bombe gestattete. Zur besseren und schnelleren Concentrirung der Feuchtigkeit in der hinteren Gegend, wo das Kali sich befand, wurde der Boden der Bombe bei einigen Versuchen auch noch mit Eis gekühlt. Die auf solche Weise hergestellten Bomben fielen, wie das bei industriellem Betriebe nicht anders zu verwundern ist, nicht ganz gleich aus. Eine musste von vornherein ganz verworfen werden, da beim Probeöffnen derselben eine bräunliche Schmiere immer wieder ausfloss. Indessen erfüllten einige der Bomben ihren Zweck sehr gut, indem selbst bei heftigstem Ausströmen, soweit es die Apparate vertragen konnten, nur noch Spuren von Ladungen auftraten, wo sonst die Scala aus dem Gesichtsfelde hinausflog. Auf Schwefelsäure zum Trocknen wurde verzichtet, da

Digitized by Google

sie einmal von solch heftigem Sturmwinde umhergespritzt, eine gründliche Reinigung des arg zugerichteten Kegelapparates nothwendig machte. Statt dessen brachte man in die betreffenden Glasgefässe Aetzkali in Stangenform und füllte die Blechkasten vor den Versuchen mit filtrirter trockener Luft. Am 31. Juli 1891 z. B. wurde mit einer grossen Bombe gearbeitet, nachdem die Güte aller Verbindungen und der Isolation genau geprüft (1 Daniel gab 170 μ Ausschlag). Jetzt vermochte stärkstes Strömen das Electrometer nicht mehr in Bewegung zu setzen, bei äusserster Heftigkeit rückte die Scala um ca. 40 μ vor, wenn die Kugel weit abstand. Bei hineingeschraubtem Kegel war sogar durchaus keine Ladung zu bemerken, auch nicht, als die Bombe völlig geleert wurde. In letzterem Falle traten nämlich gewöhnlich besonders leichte Ausschläge ein, auch wenn sonst solche ausblieben, wahrscheinlich weil bei dem zur Erzielung der nöthigen Strömungsgeschwindigkeit alsdann weit geöffneten Ausflusskanale die gesammte innere Luftmasse in heftigere Bewegung als sonst geräth, und daher leichter Staubtheilchen aus der Bombe mit fortgerissen werden. Von Wasser war an dem Nippel nach den Versuchen nichts zu bemerken, von Staub keine Spur, Reste von solchem mögen indessen noch die kleine negative Bewegung von 40 μ verschuldet haben, die bei dem allerstärksten Strömen eintrat. Mit ähnlichem Erfolge wurde noch mit drei weiteren Bomben gearbeitet. Andere gaben grössere Ladungen, aber auch nur unter bedeutend heftigerem Strömen als früher bei weniger sorgfältig präparirter Luft. Wir stehen also hier vor dem bestimmten Ergebniss, *dass durch Filtration und Austrocknen der Luft man ihre Fähigkeit, durch Reibung an Metall Electricität zu erregen, beliebig weit herunterdrücken, bis fast zum Verschwinden bringen kann,* und man wird ohne Zögern den Satz annehmen dürfen, *dass reine Luft bei mechanischer Reibung an Metall keine, oder doch nur eine ganz unbedeutende electromotorische Wirkung ausübt.* Ich sage, mechanische Reibung, weil von einem chemischen Angriff der blanken Oberfläche keine Spur sich bemerklich machte.

Es war nun von Interesse, nachzusehen, ob Sauerstoff, dessen Affinität zu Metallen doch in reinem Zustande ganz anders zur Geltung kommen kann, als mit so viel Stickstoff

Digitized by Google

gemengt, wie das bei atmosphärischer Luft der Fall ist, sich nicht wirksamer erweisen würde. Es kam zunächst wieder Sauerstoff zur Verwendung, wie ihn die Elkan'sche Fabrik liefert, und die Bombe wurde ganz in der früheren Weise an den Kegelapparat angesetzt. Hierbei war es möglich zum Theil ganz neue, innen sorgfältig gereinigte Bomben zu benutzen. *Es ergaben sich bei heftigen Strömen Ladungen von derselben Ordnung wie bei Luft, und soweit die Versuchsverhältnisse ein Urtheil gestatteten, traten solche nicht leichter ein als bei Luft. Schwächere Ströme waren gerade so unwirksam wie bei letzterer,* einige Versuche ergaben sogar nur verhältnissmässig schwer Electricität, obwohl solche mit den fabrikmässig hergestellten Bomben schliesslich immer erhalten wurde. Der Kegel blieb völlig rein, auch Beobachtung mit dem Augenspiegel ergab denselben völlig blank während des heftigsten Ausströmens, wie bei Luft und ebensowenig zeigte sich ein Wasserniederschlag am Kegel. Im Nippel war nach dem Ausströmen im allgemeinen weniger Staub zu bemerken, als bei Luft, auch höchstens Spuren von Feuchtigkeit. [1]) Sehr unbestimmt blieb indessen das Vorzeichen der Ladung. Hier hatte die nahe oder weite Stellung des Kegels nicht mehr den gewünschten regelmässigen Effect wie früher. Bei den ersten Beobachtungen über die seiner Zeit [2]) einiges berichtet worden, zeigte sich bei allen Stellungen des Kegels wesentlich nur positive Electricität, ein entschiedenes Auftreten von negativer war nicht zu constatiren. Meist traten nur vorübergehend kleine Ausschläge in diesem Sinne auf; grosse solche zeigten sich vereinzelt bei nahem Kegel, andere Male wurde bemerkt, dass bei ganz naher wie weiter Stellung des Conus nur positive Ausschläge erschienen. Bei Wiederholung der Versuche mit gereinigten neuen Bomben wurde dann z. B. am 8. November 1891 gefunden, zuerst bei ganz nahe gestelltem Kegel eine ziemlich negative Erregung (ca. 300 μ), dann, indem allmählich durch langsames Aufdrehen die Stromstärke vergrössert wurde, Umkehr der Scala und bedeutend grösserer

1) Liess man Sauerstoff mit grosser Heftigkeit an oder in ein Becherglas stürzen, so zeigte sich keine Spur Wasserniederschlag.

2) Naturwissenschaftl. Rundsch. **6.** p. 455. 1891.

Digitized by Google

positiver Ausschlag bis über die Grenze des Gesichtsfeldes hinaus (Nullpunkt bei 620). Wenn dann der Kegel ganz weit abstand, so zeigte sich auch eine kleine negative Ladung (ca. 50 μ), dann gewaltige positive bis zum Verschwinden der Scala (1 Daniel gab 190 μ). Indessen bei andern Versuchen ohne nachweisbar verschiedene Versuchsbedingungen spielten bereits negative Ladungen eine weit hervorragendere Rolle. Es fanden sich bei ganz nahem Kegel positive und negative Ausschläge, beide von erheblicher Grösse, einige Male bis zum Verschwinden der Scala nach der einen wie nach der anderen Seite, auch wiederholt bedeutende negative Ladungen. Einmal zeigte sich erst eine kleine negative Bewegung, dann eine grössere positive (150 μ), dann starke negative. Bei weit abstehendem Kegel fanden sich stets wie früher positive Ladungen mit kleineren vorhergehenden negativen; späterhin aber zeigte der Sauerstoff, obwohl er angeblich mit besonderer Sorgfalt hergestellt, ein ganz anderes Verhalten und zwar gleichgültig, ob langsamer oder schneller aufgedreht wurde. Jetzt erschienen bei ganz weitem Kegel mächtige negative Ausschläge, dagegen bei ganz nahem Kegel nach kleiner negativer Bewegung (30 μ höchstens), sehr starke positive. Auch dieses Verhalten wurde wiederholt constatirt, kaum zeigte sich Staub am Nippel, kein Wasser, auch war der Kegel immer noch blank geblieben. Eine bestimmte Erklärung für diese Erscheinungen kann ich nicht geben, es liegt aber nahe, an das später noch zu besprechende Verhalten von pulverförmigen Substanzen zu denken, die, von einem Luftstrome bewegt, Reibungselectricität liefern, zumal da die Annahme, dass Nebeltheilchen bei gewissen Versuchen wirksam gewesen seien, bei andern nicht, nach dem früher Bemerkten wohl jeder Begründung entbehrt. Da nun aber in allen Fällen bisher starke Electricitätserregung sich einstellte, so unternahm ich eine optische Prüfung des Sauerstoffs in der Absicht zu untersuchen, ob derselbe etwa noch viel Staub enthalte. Eine cylindrische Glasröhre (48 cm lang, 11 cm Durchmesser) wurde an beiden Enden mit dichtschliessenden Messingkappen versehen, die kleinen Ansatzröhren *a* und *b* zum Ein- und Auslassen von Gasen trugen (Fig. 18). In dem Boden der Kappen waren runde Oeffnungen (6 cm Durchmesser) angebracht, und durch eingekittete Glas-

Digitized by Google

platten verschlossen, welche einem Bündel Lichtstrahlen den Eintritt in das Innere gestatten. Es wurde mit Sonnenlicht gearbeitet, das ein Spiegel durch einen Spalt in einen verdunkelten Raum hineinreflectirte, woselbst es von einer grösseren Linse aufgefangen zum Lichtkegel concentrirt in die Röhre eintrat. Stand diese einige Zeit mit gewöhnlicher Luft gefüllt verschlossen ruhig da, so war nichts von dem Strahlenconus zu bemerken, die Staubtheilchen hatten sich zu Boden gesenkt. Sobald man aber etwas von der äusseren Luft eintrieb, so erschien jener deutlich sichtbar. Wartet man wieder, bis er aufs Neue verschwunden, setzte aber jetzt eine Sauerstoffbombe an und liess sorgfältig etwas Gas einströmen, so zeigte sich der Lichtkegel aufs Neue, aber stets etwas schwächer als bei Luft. Der Sauerstoff war also reiner als diese, aber doch nicht ganz frei von suspendirten Partikelchen. Der Versuch wurde wiederholt, nachdem etwas Glycerin in die Glasröhre eingegossen und durch Neigen und Drehen an der Glaswand vertheilt worden, wonach ein etwaiges Aufwirbeln von Staub nicht mehr zu befürchten war und zwar mit demselben Erfolge wie früher. Ferner setzte man an den Nippel, nachdem er durch langsames Ausströmen mit Sauerstoff ausgespült worden war, mittels Kautschukschlauches eine vorn zugespitzte enge Glasröhre, die etwas Phosphorsäureanhydrid enthielt. Da zeigte sich denn nach stundenlangem Durchfliessen des Gases ein langsam zunehmendes Feuchtwerden des Pentoxydes. Es trat nun wieder die Frage auf, wie weiter gereinigter Sauerstoff sich verhalten würde. Um solches Gas herzustellen, lieferte mir Hr. Elkan einen sogenannten Ueberfüllnippel, ein starkes Messingrohr (Fig. 19, ca. 86 cm lang, 2 cm weit) bei *a* mit einer Verjüngung versehen, in die ein Körbchen aus Drahtnetz eingeschoben wurde. Das Messingrohr trägt auf den Enden je einen Nippel *C* und *D*. *D* dient zur Verbindung mit einem dickeren Messingstücke *A*, das an der Seite ebenfalls durch Nippelverbindung ein Manometer von Schaeffer und Buddenberg trägt. An *A* ist

1) Ueber die Röhre *a* und *b* waren Stücke Gummischlauch geschoben, welche einfach durch Einstecken kurzer zugeschmolzener Glasröhren zu verschliessen waren.

Digitized by Google

ferner noch ein Nippel *B* angebracht. Von *C* her wurde nun reine Watte eingestopft und das Rohr bis etwa zur Stelle *c* damit gefüllt. Das Drahtnetz bei *a* verhinderte ein weiteres Vordringen und Mitgerissenwerden derselben. Watte und Ueberfüllrohr wurden sorgfältig getrocknet mittels Durchleiten von trockener Luft und Auspumpen zum Theil unter Erwärmen. Dies geschah von einem Ende her durch ein Phosphorsäureanhydrid enthaltendes Gefäss hindurch, während man das andere Ende *C* dicht verschlossen hielt. Dann wurde vorn auf die Watte noch etwas durch Schmelzen von allem Wasser befreites Chlorcalcium eingeführt und hierauf an den einen Nippel *C* eine volle und an den anderen eine evacuirte Bombe [1]) angesetzt. Nun konnte man durch vorsichtiges Oeffnen der Schlüssel auf beiden Seiten das Gas aus der vollen Bombe in die leere übertreten lassen, indem es die Chlorcalciumschicht und den Wattefilter passiren musste. Man erhielt so allerdings nur ungefähr den halben Druck (45 Atmosphären), aber dies genügte vollständig, um unter gewöhnlichen Umständen Electricitätsmengen von der bisherigen Grösse zu erregen, wie man an einer noch weniger Druck zeigenden Bombe constatirte. Die so filtrirtes trockenes Gas enthaltende Bombe wurde nun an den neupolirten Kegelapparat angesetzt und am hinteren Ende mit Schnee und Salz gekühlt. Die Versuche wurden mit weit abstehendem Kegel angestellt unter sehr heftigem Ausströmen, aber es trat fast kein Ausschlag ein. Beim ersten Versuche zeigte sich 20 μ negative Bewegung, dann ebensolche positive; beim zweiten unter sehr heftigem Herausströmen des Gases nur 10 μ positive Bewegung, beim dritten und Sichleeren der Bombe nur 1 μ positiven Ausschlag. Die andere den Rest unfiltrirten Sauerstoffs enthaltende Bombe wurde nun angesetzt, sie gab bei drei Versuchen erst 240 μ negative Bewegung, ziemlich schwer eintretend, dann zweimal Verschwinden der Scala nach der negativen Seite hin, also ein sehr erheblicher Unterschied. Uebrigens fand sich auch bei der reinen Bombe ein klein wenig Staub am Nippel.

1) Diese war noch durch Erhitzen beim Auspumpen unter Einschalten eines Phosphorsäuregefässes besonders getrocknet worden. Der Ueberfüllnippel wurde vor dem Ansetzen der evacuirten Bombe mit Sauerstoff ausgespült.

Digitized by Google

Der Sauerstoff ist also in der That bezüglich seiner electromotorischen Wirksamkeit bei mechanischer Reibung von Luft in gereinigtem Zustande nicht verschieden.

Kohlensäure zeigt sich auf den ersten Anschein hin viel fähiger bei Friction eine Ladung zu erzeugen, als die beiden vorher untersuchten Gase. Setzt man eine grosse Bombe, wie sie die hiesige Actiengesellschaft liefert, mit dem früher erwähnten Nippel versehen, aufrechtstehend an den Kegelapparat an, ebenfalls mittels eines übergeschobenen passenden Gummipfropfens, so traten schon bei schwachem Ausströmen, — man brauchte den grossen mit Chlorcalciumröhre versehenen Pfropfen bei *R* (Fig. 11) gar nicht abzunehmen — ganz merkliche und zum Theil recht starke Ladungen ein, unter Bedingungen also unter denen Luft und Sauerstoff keine Spur zeigten. Wenn z. B. der Verschluss des Compressionsgefässes beim Zudrehen des Rades *c* (Fig. 2) nicht ganz fest erfolgte, so zeigte sich das am Electrometer schon an. Wiederum bereitete aber das Vorzeichen der auftretenden Ladungen einige Schwierigkeiten. Stand der Kegel ganz nahe, so gab schwaches Strömen etwas negativen Ausschlag, stärkeres dagegen einen grossen positiven, bei weit gestelltem Kegel gab schon ganz schwaches Ausfliessen so viel negative Electricität, dass die Scala bis an das Ende getrieben wurde, stärkerer Strom dagegen mächtige positive Ladungen. Andermal aber traten grosse positive schon direct beim geringsten Oeffnen der Bombe ein. Das Gas fliesst in unserem Falle sehr häufig nicht ruhig und gleichmässig, sondern stossweise aus. [1]) Jeder solche Stoss verstärkt die Ladung, kehrt aber auch leicht das Vorzeichen um und begünstigt anscheinend das Auftreten positiver Ladungen. Da bei den Actiengefässen ein Ebonitverschluss statt hat, so wurde mittels eines von Hrn. Elkan gelieferten Ueberfüllnippels [2]) gasige Kohlensäure in eine Elkan'sche vorher leergepumpte

1) Wahrscheinlich verstopft sich die Stelle, wo der Verschluss stattfindet, mit Kohlensäureschnee.

2) Ein geeignet gebogenes starkes Kupferrohr, das an einem Ende einen zur Elkan'schen Bombe an dem anderen Ende einen zum Actiengefäss passenden Nippel trägt. Beim Ueberfüllen muss natürlich das letztere aufrecht stehen. Das Austrocknen des Blechkastens geschah mit Schwefelsäure.

Digitized by Google

grosse Bombe eingeführt, also bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 50—60 Atmosphären. Eine erste theilweise Füllung wurde zum Ausspülen wieder entweichen gelassen. Jetzt war, wenn eine solche Bombe an den Kegelapparat angesetzt wurde, die electromotorische Wirkung geringer, aber doch noch stärker als bei Luft und Sauerstoff. Bei nahem Kegel fand sich bei ganz langsamem Strömen eine kleine positive Verschiebung (ca. 15 μ), mit vorhergehender *negativer* Schwankung (ca. 30 μ), stärkeres Strömen gibt zunehmende positive Ladung. Bei ganz weitem Kegel fand bei schwachem Ausfliessen schon merkliche negative Erregung statt (bis 140 μ). Stärkeres Strömen vermehrte erst den negativen Ausschlag, dann erfolgt die Umkehr und positive Bewegung (über 160 μ), bei weiter verstärktem Ausfliessen aber wieder sehr energisch negative Ladung. Oeffnet man schnell, so trat sofort eine starker negativer Ausschlag ein. Zwischen Nippel und Kegelapparat wurde nun ein abgeleitetes Spiralrohr aus Messing eingeschaltet (Fig. 20) über dessen eines Ende *A* ein Gummipfropfen geschoben und anstatt des Nippels in den Kegelapparat eingeführt wurde. Das andere Ende trug eine Erweiterung *B*, in die ein Gummipfropf hineinpasste, dessen Durchbohrung zur Aufnahme des Nippels der Elkan'schen Bombe diente. Jetzt trat die Ladung[1]) noch schwieriger ein, und die positiven Ausschläge traten entschieden zurück, sowohl bei nahem wie bei weitem Kegel. Oftmals waren in beiden Fällen ausschliesslich negative Ladungen zu beobachten.

Es liegt nahe, in den vorliegenden Fällen die starke Wirkung durch Bildung von Kohlensäurenebeln zu erklären, die infolge der sehr erheblichen adiabatischen Abkühlung entstehen.[2]) Zu beachten ist allerdings, dass dabei auch Spuren von Feuchtigkeit, die etwa nicht ganz entfernt worden, sich condensiren können und möglicherweise Wasserreibung mit im Spiele ist; doch zeigte selbst bei directem Ansetzen eines

1) Befand sich die Spirale zwischen dem Actiengefäss und dem Kegelapparat, so kamen bei ganz schwachen Strömen keine Bewegungen der Scala mehr.

2) Die Röhren, durch welche das Ausströmen statthat, bedecken sich sehr bald mit Schnee aus der umgebenden Atmosphäre condensirt, was bei Luft und Sauerstoff nie eintrat.

Actiengefässes Beobachtung mit dem Augenspiegel keine Spur von Wasserniederschlag während heftigen Ausströmens und der Kegel blieb ganz blank. Es ist längst bekannt, dass flüssige Kohlensäure reichlich Electricität entwickelt, wenn sie aus einem Metallgefässe ausströmt [1]), indessen konnte ich über das Vorzeichen derselben keine Angabe finden und stellte daher einige bezügliche Versuche an. Eine Actienbombe wurde in schräger Lage, die Ausflussöffnung nach unten, auf ein zu diesem Zwecke vorhandenes Holzgestell gelegt, und dieses wiederum behufs Isolirung auf eine Glasplatte gestellt. Liess man nun die Flüssigkeit, entweder in einem zum Auffangen von Schnee dienenden angehängten Wollbeutel, oder auch frei in die Luft ausströmen, so divergirten die Goldblättchen eines an die Bombe gehaltenen Beetz'schen Electroskopes *mit positiver Ladung* und zwar regelmässig bei wiederholten Versuchen. Der hervorstürzende nebelige Strom lud das in einige Entfernung von der Mündung gehaltene Electroskop *negativ*, dieselbe Electricität zeigte der aufgewirbelte Staub. Nahe an der Mündung trat *auch positive Ladung* ein, wohl weil hier die sehr heftige Reibung des Stromes am Messingknopf des Instrumentes überwog. Näherte man im Dunkeln der Bombe eine Nadelspitze, so glimmte sie und gab bei genügend kleinem Abstande Fünkchen. Mittels Ueberfüllnippels [2]) wurde dann noch eine evacuirte Elkan'sche Bombe mit flüssigem Kohlendioxyd theilweise gefüllt und dann auf das schräge Holzgestell gelegt, den aufgeschraubten Nippel nach unten. Das Resultat war dasselbe wie zuvor, nur der positive Ausschlag im Strahl nahe der Mündung fehlte. *Flüssige Kohlensäure ladet also Metall positiv bei Reibung. Negativ wurde die Bombe, wenn im Nippel Wasser sich condensirt hatte, sobald er aber sorgfältig getrocknet worden, erschien auch die positive Electricität aufs Neue.*

Demnach dürften also die positiven Ladungen von der Reibung der Kohlensäurenebel am Kegel herrühren, dagegen

1) Wiedemann, Electric. 1. p. 240.

2) Beim Ueberfüllen von Flüssigkeit muss natürlich das Actiengefäss mit der Ausflussöffnung nach unten höher liegen als die Elkan'sche Bombe.

Digitized by Google

dieser nur als Receptor wirken, wo negative Electricität auftritt. Der ausfliessende Gasstrom ist ja schon geladen; wird ferner die Spirale eingeschaltet, so vermehrt sich die Reibung in dem Ausströmungskanale noch weiter, und man versteht warum alsdann fast ausschliesslich negative Ausschläge erscheinen. Werden bei stossendem Fliessen flüssige Partikelchen mit Heftigkeit gegen den Metallconus geschleudert, so tritt dort leicht stärkere Reibung und infolge dessen Electricitätsbildung ein, und man versteht so die Begünstigung positiver Ladungen durch Stösse ebenso wie durch nahe Stellung des Kegels.

Es erübrigt aber jetzt noch nachzuweisen; dass bei Verhinderung der Nebelbildung in der Kohlensäure auch die Ladungen verschwinden. Hierzu wurden erst einige Beobachtungen über den beim Ausströmen stark comprimirter Kohlensäure sich bildenden nebeligen Strahl angestellt. Lässt man nämlich aus einem Actiengefässe, in welchem verflüssigte Kohlensäure sich befindet, in aufrechter Stellung, sodass also nicht direct condensirtes Kohlendioxyd ausfliessen kann, das Gas nur mit einiger Heftigkeit strömen, so bemerkt man leicht und deutlich vor der Ausflussmündung einen nebeligen Strahl. Füllt man eine Elkan'sche Bombe wie früher angegeben, mit stark verdichteter *gasiger* Kohlensäure aus einem Actiengefässe, so tritt die Bildung eines nebligen Strahles beim Auslassen des Gases schon weit schwieriger ein, wie wohl leicht zu verstehen. Das Ausströmen muss bei der kein condensirtes Kohlendioxyd enthaltenden Elkan'schen Bombe erheblich heftiger stattfinden, um eine deutliche Nebelbildung zu veranlassen. Bringt man an der Mündung des Nippels die obengenannte Spirale an, die das Gas beim Ausströmen in die Atmosphäre durchfliessen muss, so erscheint die Nebelbildung weiter sehr erschwert. Erst wenn die Spirale von der durchströmenden Kohlensäure stark abgekühlt war, sodass sie sich mit aus der umgebenden Luft niedergeschlagenem Schnee zu überziehen begann, vermochte man wieder einen nebeligen Strahl vor der Mündung des Spiralrohres zu bemerken. Tauchte man die Spirale in ein Gefäss mit kochendem Wasser, so war kein Nebel mehr wahrzunehmen, so heftig man auch strömen liess.

Digitized by Google

Diesem Verhalten des ausströmenden Gases entsprach nun vollständig die Fähigkeit der Kohlensäure, beim Vorbeifliessen an dem isolirten Messingkegel des Faraday'schen Apparates Electricität zu entwickeln. Setzte man direct das Actiengefäss an den Kegelapparat an, so trat, wie oben angegeben, schon bei recht schwachem Ausströmen eine merkliche Bildung von Electricität auf. Weniger leicht war dies der Fall beim Ersatze des Actiengefässes durch eine Elkan'sche Bombe, doch wie gesagt immer noch leichter als bei Luft und Sauerstoff. Schaltete man die Spirale vor der Elkanbombe ein, so zeigte sich noch schwieriger eine Ladung. Höchstens eine *kleine Bewegung* des Electrometers war zu constatiren, solange die *Spirale nicht stark abgekühlt* war; dann aber entwickelte sich energisch Electricität und die Scala der Poggendorff'schen Spiegelablesung verschwand unter schneller Bewegung aus dem Gesichtsfelde. *Tauchte dagegen die Spirale in auf etwa 200° C. erhitztes Oel, oder, wenn auch etwas weniger wirksam, in kochendes Wasser, so war die Bewegung des Electrometers auch bei heftigstem Ausströmen nur eine geringe (40—60 μ) und ganz langsame, was sich bei wiederholten Beobachtungen stets bestätigte.* Hierbei muss natürlich die Spirale ganz durchwärmt sein. Vortheilhaft ist es ferner, das Röhrenstück, welches von der Spirale zu dem Kegelapparate führt, mit einer Flamme zu erhitzen. Auch sind stossweise Ausströmungen, die bei Kohlensäure oft eintreten, zu vermeiden, bei solchen wurde nämlich unter allen Umständen leicht eine vermehrte Ladung beobachtet wohl aus dem Grunde, weil heftig hindurchgeschleudertes Gas sich weniger gut zu durchwärmen vermag, als dies bei gleichmässigem Fliessen der Fall ist. Im entgegengesetzten Sinne wirksam, wie Erhitzen der Spirale, war Einbringen derselben in Kältemischung. *Unverkennbar deuten diese Versuche darauf hin, dass auch gasförmige Kohlensäure nicht im Stande ist, bei mechanischer Reibung an Metall Electricität zu entwickeln.*

Da bei der Electricitätserregung durch Gasreibung Staub und eventuell Wasser eine so wichtige Rolle spielen, sind einige Untersuchungen, welche speciell diese Themata betreffen, ausgeführt worden.

Digitized by Google

Faraday[1]) hat gefunden, dass pulverförmige Substanzen, welche von einem Luftstrome fortgeführt werden, doppelsinnige Ladungen ergeben: Zuerst Divergiren in dem einen Sinne, dann bei anhaltendem Luftstrome Zusammenfallen der Goldblättchen und sogar schwacher entgegengesetzter Ausschlag. Meine Untersuchungen stimmen damit in mancher Hinsicht überein. Beobachtet wurde mit Zimmerstaub, Eisenfeilen und Eisenoxyd der Apotheken, da ähnliche Stoffe wohl bei der Gasreibung in den früheren Versuchen wirksam waren. Weil die Friction an Messingtheilen und an Stahl (die Bombe und vor allem auch die Verschlussspindel bestanden ja aus letzteren) statt hat, so liess man auch die Pulver sich an diesen beiden Metallen reiben. Es wurden kleine, vorn mit einer in der Mitte durchbohrten Platte desselben Materiales verschlossene Cylinder (Fig. 20) aus Messing oder Stahl auf einem Glasfuss befestigt, das Ganze dann in den Pappkasten gestellt und ein angelötheter Messingdraht in das Quecksilbernäpfchen β der Wippe I getaucht. Bei Messing wurde auch noch eine andere Form der Reibröhre, wie das die Pulver enthaltende Gefäss fortan heissen soll, verwendet, nämlich eine weitere Röhre, die in einen noch weiteren Cylinder führte, der an seinem anderen Ende ein engeres Messingrohr trug (Fig. 21). In das weitere Rohr, resp. in das offene Ende des Cylinders in dem ersteren Falle, wurde mittels Gummipfropfens a eine abgeleitete Messingröhre b eingeführt, die aus dem Pappkasten durch ein Loch in dessen Wand heraustrat und durch Gummischlauch mit einem Blasebalge verbunden war. Auf der anderen Seite stand ebenfalls isolirt ein Metallgefäss B, in das die Reibröhre hineinragte, und welches zum Auffangen des hineingeblasenen Staubes diente. Ein angelötheter Draht gestattete, das Auffangegefäss entweder abzuleiten, oder, wenn die Reibröhre mit der Erde verbunden war, dasselbe mit dem Quecksilbernäpfchen β der Wippe I in Communication zu setzen. Dann konnte eventuell, falls das Pulver nicht zu heftig herausgeschleudert wurde und so wieder starke Reibungen hervorrief, die Electricität des Pulvers bestimmt werden, während sonst

1) Faraday, Experim. Untersuch. 2. p. 112, § 2139, Uebers. von Kalischer.

Digitized by Google

bei isolirter Reibröhre das Electrometer die Ladung dieser anzeigte.

Der gewöhnliche Zimmerstaub macht Messing regelmässig negativ, er selbst erwies sich, bei vorsichtigem Auffangen, als positiv. Wurden Staub und Metallcylinder unter eine Luftpumpenglocke neben Schwefelsäure zum Austrocknen gebracht, so war die Wirkung besonders stark. Schon bei schwachem Blasen verschwindet die Scala; das Stahlrohr wurde dagegen positiv, allerdings in verschiedenem Grade und zwar bei kurz aufeinanderfolgenden Versuchen. Trocknen, wie eben angegeben, und Reinigen des Stahlrohres mit Schmirgel und nachfolgendem Auswischen scheint gleichfalls günstig zu wirken.

Eisenoxyd gibt viel weniger bestimmte Resultate, es macht Messing (beide Gefässe) wiederholt positiv, dann aber gab es Ausschläge nach beiden Richtungen; bei stossweisem Blasen überwiegt die negative Bewegung, weiterhin liefert keine Art des Blasens mehr etwas bestimmtes, Reinigen der Röhren und Austrocknen hilft desgleichen nicht. Trotz ebenso sorgfältiger Behandlung der Versuchsgegenstände erscheint z. B. in zwei Fällen, das eine mal direct negative, dann positive Ladung, dann unbestimmtes Resultat. Ein anderes mal dagegen erst positive Bewegung, dann nichts bestimmtes, dann bei stärkerem Blasen negative Ladung. Da bei den Versuchen mit Sauerstoff solche oxydirte Partikelchen wohl eine Rolle spielen, so könnte man danach einigermaassen die schwankenden Ergebnisse, über die früher berichtet worden, verstehen. Das Stahlrohr wird mit Eisenoxyd stark negativ geladen, ohne besonderes Blasen schon verschwindet die Scala. Das Auffangegefäss zeigt bei nicht zu heftigem Wehen starke positive Electricität, doch stellte sich bei wiederholten Versuchen wiederum Unbestimmtheit ein, sogar schwache positive Erregung der Reibröhre, indessen nach Reinigen und Austrocknen treten die starken negativen Ladungen wieder auf. *Eisenpulver* macht Messing und Stahl, besonders bei gutem Austrocknen, entschieden positiv, doch wurde auch das Auffangegefäss positiv, die negative Ladung des Pulvers zeigte sich niemals.

Befand sich kein Pulver in den Reibröhren, so gab der Luftstrom keine Spur von Ladung, aber die kleinste Menge fester Substanz machte sich oft schon am Electrometer bemerklich.

Digitized by Google

In eine Elkan'sche grosse Bombe wurde mit einer zweistiefeligen Luftpumpe und einem Druckschlauch gewöhnliche ungetrocknete Luft so weit als möglich eingepresst. Bei thunlichst schnellem Oeffnen und Auffangen des Luftstromes mit einer Kochflasche zeigte sich kein deutlich wahrnehmbarer Wasserniederschlag[1]), auch nicht, nachdem etwas Wasser in die Bombe gebracht worden und dieses längere Zeit darin verweilt hatte, sodass die Luft sich sättigen konnte. Die immerhin verhältnissmässig langsame Art des Oeffnens und die Enge und Gestalt des Ausströmungskanales sind eben der adiabatischen Abkühlung nicht günstig, auch ergab sich, an den Kegelapparat angesetzt, nur ein kleiner negativer Ausschlag (50 μ). Ganz anders gestaltete sich die Sache, als möglichst entsprechend den Angaben des Hrn. Sohnke ein cylindrisches Kupfergefäss construirt wurde, etwa 24 cm hoch und 14 cm im Durchmesser, mit einem Ausströmungskanal von 8 mm Weite und 7 cm Länge im ganzen, verschliessbar durch einen Hahn, dessen Durchbohrung dieselbe Weite besitzt, und in diese Metallbüchse Luft eingepresst wurde. Da zeigte sich sofort beim schnellen Aufdrehen des Hahnes ein reichlicher Wasserniederschlag auf einen in den Strom gehaltenen Gegenstand. Eine mit Glasgriff versehene Messingplatte dem Anprall der herausstürzenden Luft ausgesetzt, erwies sich, mit dem Fechner'schen Electroskop untersucht, sofort als geladen. Die Flasche, an den Kegelapparat angesetzt, lieferte beim plötzlichen Oeffnen sehr starke Ausschläge, nur wenn die Feuchtigkeitscondensation ganz unbedeutend oder gar nicht auftrat, war der electrische Effect entsprechend verschwindend, und es zeigte sich ganz deutlich, *dass ersterer die nothwendige Bedingung für letzteren bildet.* Das Vorzeichen der erhaltenen Ladungen indessen bereitete Schwierigkeit und veranlasste zahlreiche Versuche. Die Hrn. Elster und Geitel[2]) haben bereits betont, dass es schwer hält, bestimmt wiederkehrende Erfolge im Sinne von

1) Es sei hier nochmals bemerkt, dass Sauerstoff sehr heftig aus einer Bombe in ein Becherglas herausstürzen gelassen auch gar keinen Niederschlag gab.

2) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **32.** p. 75. 1887.

Digitized by Google

Faraday und Hrn. Sohnke zu bekommen. Ich kann dies voll bestätigen, nur einige Beobachtungen über den Einfluss des Oberflächenzustandes des geriebenen Metalles veranlassen mich, hier noch etwas über den betreffenden Gegenstand mitzutheilen. Trotz aller Reinigungsversuche des Gefässes [1]), wie besonders auch der Theile des Ausströmungskanales, ergab sich nämlich, dass die geriebene Metallplatte beim *plötzlichen Oeffnen* des Hahnes *positiv wurde* in der bei weitem überwiegenden Zahl von Fällen, doch sind entschiedene Ausnahmen vorhanden. Der Kegelapparat gab eine *mächtige positive* Bewegung unter solchen Umständen, eine viel kleinere *negative* bei *allmählichem Oeffnen*, wenn dies in geeigneter Weise geschah, sonst erscheint schwächere positive Ladung oder gar nichts. Mit der Platte und dem Fechner'schen Electroskop war die negative Ladung meist zu schwach, um nachweisbar zu sein. Später wurde zu den Versuchen eine Art Fahne aus Messingblech verwendet (Fig. 23), an deren Stiel ein Griff von Siegellack *g* angekittet, resp. später ein Glasgriff sich befand. Dieser wurde von dem verstellbaren Arme eines eisernen Gestelles gefasst. Ein angelötheter Messingdraht führte zu dem Pappkasten und zur Wippe *I*. Man konnte so dem der Wasserreibung auszusetzenden Blech verschiedene Lagen und Höhen bezüglich des Compressionsgefässes geben, dasselbe der Mündung mehr oder weniger nähern und entfernen, quer oder schräg oder parallel zu dem Luftstrome stellen, auch so, dass nur die eine oder die andere Seite oder auch beide zugleich getroffen wurden. Der Siegellack, resp. Glasgriff war weit genug entfernt, um keiner Reibung durch den Luftstrom mehr ausgesetzt zu sein, das ist wichtig, da Iso-

1) Es wurde wiederholt mit heisser Sodalösung ausgewaschen, wobei die Lösung längere Zeit in der Kupferbüchse verweilte. Der Ausströmungskanal wurde dauernd eingetaucht, dann alles einfach so trocknen gelassen; als das nichts half, wurde mit destillirtem Wasser ausgespült und feucht wie getrocknet (durch Durchsaugen von Luft unter Erwärmen) mit dem Gefässe experimentirt. Später wurde dasselbe aufgelöthet, innen mit Oxalsäure, dann heisser Sodalösung ausgewaschen, mit Alkohol und Wiener Kalk polirt und mit Petroleumäther ausgespült, der Ausflusskanal auch noch frisch ausgebohrt. Das Comprimiren mittels Luftpumpe durch einen Schlauch wurde verlassen und ein Wassercompressionsapparat nach dem Muster von Hrn. Sohnke eingeführt.

Digitized by Google

latoren, in dem feuchten Luftstrom gehalten, auch Ladungen zeigen.[1]) Wenn das Metall gereinigt war, entweder nur abgeschmirgelt oder hinterher noch mit Petroläther behandelt, oder auch noch mit Alkohol und Wiener Kalk polirt, so erwies sich fast ausnahmslos bei plötzlichem Oeffnen und nicht zu weiter Entfernung des Bleches von der Mündung das Metall als positiv geladen. Bei weiterer Entfernung, wo die Fahne nur noch als Receptor wirken kann, oder bei geeignetem langsamen Oeffnen zeigten sich dagegen leicht negative Ladungen. Das Gefäss selbst, isolirt aufgestellt und bei Aufdrehen des Hahnes mit einem Glasgriff, wird infolge plötzlichen Ausströmens positiv.[2]) Einblasen von Cigarrenrauch in das Compressionsgefäss, Aussetzen der Mündung einer Staubwolke verstärkten wohl die Menge der erzeugten Electricität, aber änderten das Vorzeichen nicht. Wischte man die Fahne mit gewöhnlichem Aether, wie er sich gerade vorfand, ab, so blieb nachher eine bräunliche Schmiere auf dem Metall zurück, und nun gab schnelles Anblasen negative Electricität, aber dies hörte auf, sobald das Blech gereinigt worden. Starkes Erhitzen des Bleches hatte stets den Erfolg, dass nunmehr energisch negative Electricität erregt wurde, bei dem Erkalten traten aber die positiven Ausschläge wieder hervor, oft, wenn das Metall noch recht heiss war. Um zu sehen, ob die directe Berührung mit den Flammengasen nicht etwa von Einfluss sei, nahm man das Erhitzen so vor, dass ein grösseres Metallblech an die hintere Seite der Fahne gebracht wurde und gegen dieses dann die Flamme eines Bunsenbrenners einwirkte. Die so gänzlich geschützte Vorderseite, plötzlich angeblasen, ergab aber gerade so gut negative Ladung, wie früher bei directem Erhitzen. Wird dieses und darauf folgendes Abkühlen ohne Abtrocknen und Reinigen wiederholt vorgenommen, so rückt die Temperatur, bei der noch positive Ladung auftritt, immer

1) Ich habe gefunden, dass Siegellack, nahe an die Mündung gebracht, stark positiv wurde; weiter abgehalten erschienen bisweilen negative Ladungen. Ein mit Salpetersäure, Kalilösung und destillirtem Wasser behandelter trockener Glasstreifen zeigte keine bestimmbaren Ladungen.

2) Das Hahndrehen selbst ist nicht etwa die Ursache der positiven Electricität, wie besondere Versuche darthaten.

Digitized by Google

tiefer herab und schliesslich wird auch das gänzlich abgekühlte Metall selbst mehrere Stunden nach dem Erhitzen noch immer wieder negativ. Dabei hat sich das Aussehen des Metalles geändert, es ist bräunlich geworden, doch kann sehr langes, ruhiges Stehen den electromotorischen Effect wieder mehr oder minder ändern. Reinigt man die Oberfläche aufs neue, so ist auch die positive Ladung sofort wieder da. Diese Versuche zeigen, wie mir scheint, deutlich, dass noch andere Factoren, wie die eventuelle Gegenwart von Fett oder Harz oder dgl. für das Vorzeichen der Electricität bei Tröpfchenreibung maassgebend sind. Infolge der Behandlung der Ausströmungskanäle zum Zwecke des Reinigens könnte z. B. eine solche Beschaffenheit erzielt worden, dass sie sich bei Wasserreibung negativ ladet, alsdann würde der Luftnebelstrom bei langsamem Oeffnen seine positive Ladung an einen Empfänger abgeben können. Erhitzt man die geriebenen Körper zum Trocknen, so dürfte möglicherweise bei ihnen der oben beschriebene Fall eintreten und wir hätten dann Resultate vor uns, wie sie Faraday und Sohnke erhalten.[1]) Erwähnt sei übrigens hier noch, dass die beiden früher besprochenen unfreiwilligen Versuche über Reibung von Wasser, das sich im Nippel condensirt, das Metall negativ ergaben, ohne dass besondere Reinigungsanstalten getroffen worden. Auch Årmstrongs Untersuchungen an comprimirter feuchter Luft ergaben das Metall negativ.

Was Versuche über Wasserreibung an Metall anbetrifft, bei denen direct ein Flüssigkeitsstrahl gegen solches gerichtet, oder ein abgeleiteter Verstäuber verwendet wurde, indem man diesen mit einem Luftstrom anblies, oder auch, wenn man in eine[3]) vor einer mit comprimirten Gas gefüllten Bombe angebrachten kleinen Kammer destillirtes Wasser brächte und dieses dann vom Gasstrome mit fortreissen und sich reiben

1) Ich will so erfahrenen Experimentatoren gegenüber nicht die Nothwendigkeit dieser Erklärung behaupten, nur auf die eventuelle Geltung einer solchen hinweisen.

2) Die Apparate für Wasserreibung standen dabei in einem abgeleiteten Blechkasten.

3) Faraday beschreibt einen ähnlichen Versuch, der aber auch nicht immer Electricitätserzeugungen lieferte. Experiment. Untersuch. 2. p. 111, § 2134, Uebers. von Kalischer.

Digitized by Google

liess, so kann sich Verfasser ganz den Beobachtungen der Hrn. Elster und Geitel[1]) anschliessen, es tritt keine nennenswerthe Ladung in diesen Fällen ein. Kleine, besonders negative Bewegungen des Electrometers, das sich übrigens bei diesen Versuchen recht ruhig verhielt, rühren wohl zumeist von der Contactwirkung, die ja bei der Berührung von Wasser mit Metall eintreten muss, resp. von Aenderungen in der Art der Benetzung her, welche sich beim Blasen auf nasses Metall einstellen. Uebrigens haben obengenannte Forscher[2]) mit Recht auf starke Fehlerquellen hingewiesen, die sich bei solchen Beobachtungen leicht einstellen, und die zur Vorsicht bei der Deutung derartiger Versuche mahnen. Bei den Experimenten mit plötzlicher Entspannung der Luft dürfte aber bei der Kürze der Zeit, die der Nebelbildung und Electricitätserregung gewährt ist, die Influenz etwa geladener Staubtheilchen nicht von grossem Belang sein, während bei einer andauernden Wasserzerstäubung allerdings auf diese Weise eine erhebliche Ladung eintreten kann ohne Mitwirkung von Tröpfenreibung.

Fragen wir uns nun, welcher Art die Vorgänge sind, die bei der Reibung eines Gasstromes an einem Metallkörper eine Rolle spielen, so tritt uns die Auffassung entgegen, es fände überhaupt gar keine Reibung am Metalle statt, letzteres sei von einer Gasschicht überzogen, die sich immer bildet, wenn auch nicht momentan in voller Dicke, sobald ein starrer Körper mit einem Gase in Berührung kommt. Luft reibe sich also, wie Hr. Spring bemerkt, nur an adsorbirter Luft, wo kein electromotorischer Gegensatz vorhanden, also auch Reibung unwirksam sei. Indessen, wenn man mit trockener Luft arbeitet, dürfte doch die adsorbirte Schicht, weil schon Wasser enthaltend, nicht ganz identisch in der Zusammensetzung sein mit der reibenden Luft, und es ist doch eine bekannte Thatsache, dass sonst völlig identische Substanzen infolge kleinster Oberflächenverschiedenheiten schon Frictionsladungen geben. Bei der Tröpfchenreibung findet ja energische Electricitätsbildung statt, obwohl sicher die Luftschichten an den geriebenen Körpern nicht wasserfrei. Flüssige Kohlensäure thut

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **32.** p. 88. 1887.
2) l. c. p. 77.

Digitized by Google

dasselbe an Substanzen, die mit Kohlensäure länger in Berührung gewesen und Gelegenheit hatten, solche zu adsorbiren. Man müsste also schon schliessen, dass bei etwas anderer Zusammensetzung der Oberflächenschicht gegenüber der der reibenden Substanz eine electromotorische Kraft vorhanden ist. Bei Faraday's Versuchen machte sich übrigens die Natur des die Reibung erleidenden Stoffes deutlich bemerkbar, sei es, dass aus ihm der Ausströmungskanal hergestellt worden, oder dass man ein Stück davon in den Dampfstrahl hielt, indem z. B. eine Röhre aus Federkiel oder Elfenbein den Dampfstrahl ungeladen austreten lässt. Die Temperatur ist hierbei entschieden nicht hoch genug, um alle adsorbirten Schichten völlig entfernen zu können; es sei hier nochmals an die negativen Ergebnisse der Versuche von Elster und Geitel erinnert, und auch daran, dass die Erhitzung der Spirale gegen 200° bei meinen Versuchen die electromotorische Wirksamkeit durchaus nicht vergrösserte. Würden die Gashüllen dadurch genügend von dem Metalle entfernt und alsdann erst Reibung am Metalle ermöglicht, so hätte ja trotz Verschwindens alles Nebels die Kohlensäure kräftige Ladungen liefern müssen. Man muss also wohl aus Faraday's Versuchen schliessen, dass *die Natur der festen Substanz, trotz etwaiger adsorbirter Gasschichten, noch immer sich geltend macht*, man müsste denn wieder annehmen, dass Elfenbein und Federkiel überhaupt nicht zu adsorbiren im Stande sind, was aber bislang durch nichts bewiesen ist. Auch bei meinen Versuchen über Tröpfchenreibung machte sich in der oben geschilderten Weise der Zustand der Oberfläche geltend bis zur Umkehr des Vorzeichens. Sollte dann aber nicht auch dasselbe der Fall sein, wenn Gas mit Heftigkeit gegen einen fremden Körper getrieben wird? Bringen wir Metall in Chlor, so tritt sofort chemische Einwirkung ein, ersteres ist dem Gase also doch zugänglich, oder sollte das nur geschehen können, indem das Chlor zunächst adsorbirt wird, und dann erst chemische Einwirkung erfolgt? Sollte dann aber, wenn solche Vorgänge so schnell abzulaufen vermögen, bei dem starken Anprall der anstürmenden Luft nicht irgendwelche Veränderung bis zu dem Metalle selbst sich fortpflanzen? Ueber die nähere Beschaffenheit der adsorbirten Schichten

Digitized by Google

befinden wir uns allerdings noch einigermaassen im Unklaren. Bei Gasen, deren kritische Temperatur höher liegt als die Versuchstemperatur, nimmt man wohl allgemein das Eintreten von Verflüssigung an. Dann sind also die adsorbirten Schichten, insofern als sie Wasser und Kohlensäure enthalten, sicher dem flüssigen Aggregatzustande ähnlicher als dem gasigen, und doch geben Wasser und flüssige Kohlensäure gerade starke electrische Wirkungen, aber durchaus nicht, wenn gasförmig. Liegt die kritische Temperatur tiefer als die der Versuche, so ist nach Hrn. Ostwald[1]) ein einfaches Zurückhalten der Molecüle anzunehmen, vielleicht auch ein Hin- und Hergeworfenwerden der Molecüle zwischen den Vorsprüngen des festen Körpers während einiger Zeit, bevor dieselben die Oberfläche wieder verlassen. Hr. Voigt[2]) dagegegen nimmt drei Schichten an, eine gasige, leicht zu entfernende, eine flüssige und eine quasi starre. In letzterem Falle tritt somit sicher, wenn gegen einen festen Körper ein Luftstrom getrieben wird, Reibung an einer anders gearteten Fläche ein. Dasselbe gilt, wenn etwa durch das Polirmittel eigenthümliche Oberflächenschichten erzeugt werden sollten. Sind Ostwald's Annahmen richtig, so würde ein heftiger Ansturm von Gasmasse sicher ein heftigeres und häufigeres Anprallen der Molecüle bewirken, resp. die Zahl der anhaftenden vermehren, zugleich aber auch würden zahlreichere Molecüle mit fortgerissen werden. Laden sich die letzteren bei Contact mit Metall, so müsste sich das entschieden bemerkbar machen, indem der electrische Zustand des Metalles entsprechend geändert würde. Man muss nach Ansicht des Verfassers ziemlich gezwungene Annahmen machen, falls man die Unwirksamkeit der Luftreibung aus der Existenz adsorbirter Gashüllen erklären will. Solche hindern ja nicht, dass bei festen Körpern oft schon leichteste Reibung genügt, um merkliche Electricitätsmengen hervorzurufen. Hier könnte allerdings eingewendet werden, es fände Berührung in diesem Falle nur an vereinzelten sehr wenig ausgedehnten Stellen statt. Der scheinbar so geringe Druck der beiden Körper gegeneinander sei, auf die wirklichen Berührungsflächen ungerechnet, aber

1) Ostwald, Allg. Chem. **1.** p. 92. 1891.
2) Voigt, Wied. Ann. **19.** p. 42. 1883.

Digitized by Google

doch stets bedeutend genug, um die adsorbirten Schichten zu durchdringen und eine wirkliche Berührung der festen Körper zu ermöglichen. Ist aber einer der beiden Körper ein weicher Stoff, so erscheint diese Auffassung doch schon recht fraglich, ganz ungeeignet aber vollends bei der Tröpfchenreibung. Hält man wirklich die Luftreibung aus dem obengenannten Grunde für unwirksam, wie verhält es sich dann mit Sauerstoff und Kohlensäure? Diese sind doch von der Zusammensetzung der Gashüllen erheblich verschieden und doch sind sie electromotorisch bei Reibung unwirksam. Sollte sich sofort eine Hülle des betreffenden Gases bilden und derselbe Fall wie bei Luftfriction eintreten? Haften die adsorbirten Gase so fest, dass sie das Metall den anprallenden Molecülen gänzlich unzugänglich machen, so können sie nicht mit einem mal völlig entfernt werden, es kann sich alsdann nur um eine Art Ueberzug handeln, der sich bildet, indem Theile der früheren Lufthülle hinweggerissen werden. Dann ist aber auch anzunehmen, dass bei heftigem Strömen des Gases dieser Ueberzug fortgerissen und wieder erneuert wird; also fände eine Art von Reibung der äusseren adsorbirten Schicht an der inneren Lufthülle statt, da sollte denn doch bei der Verschiedenheit der Zusammensetzung Electricität auftreten. Kaum dürfte dies alles wohl anders zu deuten sein, als dass *der gasförmige Zustand besonders ungeeignet ist zu electromotorischer Wirkung wenigstens bei Reibung.* Sind in der That die Gase so vollkommene Isolatoren, wie nach den neueren Versuchen zu erwarten, können sie etwa ohne Dissociation nicht leiten, so ist auch nicht recht einzusehen, wie sie sich durch irgend eine reine Contactwirkung (ohne chemische Vorgänge) laden können. Solches würde ja einen Zerfall in Ionen bedingen, von denen sich nur die eine an dem Metalle entladen könnte. Doch soll eine weitere Ausführung dieser Anschauungen hier nicht versucht werden.

Digitized by Google

III. *Ueber die galvanische Polarisation an kleinen Electroden; von F. Richarz.*

I.

Die galvanische Polarisation kleiner Platinelectroden bei grosser Stromdichtigkeit ist kürzlich von den Hrn. Koch und Wüllner[1]) zum Gegenstande einer Arbeit gemacht worden, gegenüber deren Folgerungen ich meine frühere Untersuchung derselben Frage[2]) in mehreren Punkten zu vertheidigen habe. Zunächst fasse ich die Resultate meiner älteren Arbeit kurz zusammen.

Für die Polarisation, unter welcher, wie üblich, die electromotorische Gegenkraft in der Zelle verstanden werden soll, ergeben die von den Hrn. Buff[3]) und Fromme[4]) angewandten Methoden, nach welchen auch ich im ersten Theile meiner Arbeit Messungen angestellt habe, bei grosser Stromdichtigkeit sehr grosse Werthe bis zu 4,3 Daniell. Ferner ergeben dieselben starke Zunahme der Polarisation und Abnahme des Widerstandes der Zelle bei wachsender Stromintensität. Voraussetzung der Methoden ist aber Constanz der Polarisation und des Widerstandes; da also die Resultate im Widerspruche mit den Voraussetzungen stehen, sind die obigen Methoden bei kleinen Electroden unzulässig, und man kann aus ihnen nichts bestimmtes schliessen.

Im zweiten Theile der Arbeit habe ich gezeigt, dass von den Voraussetzungen jener Methoden diejenige nicht erfüllt ist, dass der Widerstand einer Zersetzungszelle mit Platinelectroden von sehr geringer Oberfläche unabhängig sei von der Stromstärke. Vielmehr muss der Widerstand mit wachsender Intensität abnehmen erstens infolge der Erwärmung der den Electroden unmittelbar anliegenden Flüssigkeitsschicht; zweitens

1) Koch u. Wüllner, Wied. Ann. **45.** p. 475 u. 759. 1892. Im Folgenden mit l. c. bezeichnet.

2) Richarz, Wied. Ann. **39.** p. 67 u. 201. 1890. Im Folgenden mit l. c. bezeichnet.

3) Buff, Pogg. Ann. **130.** p. 341. 1867.

4) Fromme, Wied. Ann. **33.** p. 80. 1888; **39.** p. 187. 1890.

Digitized by Google

infolge der dem Siedeverzuge ähnlichen erschwerten Gasentwickelung bei niederen Intensitäten; drittens infolge des Uebergangswiderstandes infolge der Diffusion der Gase, auf welchen Hr. v. Helmholtz[1]) anfmerksam gemacht hat.

Im dritten Theile sind die Bestimmungen der Polarisation beschrieben, welche ich mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher angestellt habe. Diese Versuche ergaben zwar nicht die Polarisation während der Dauer des polarisirenden Stromes; aber auch nicht ihren Werth zu einer bestimmten Zeit *nach* Unterbrechung jenes Stromes; sondern den Mittelwerth der Polarisation während ihres Abfalles in der Zeit von dem Augenblicke einer erheblichen Schwächung des polarisirenden Stromes an, bis zu einem 0,0006 bis 0,008 Sec. späteren Augenblicke. Die Methode bietet mit der Fechner'schen Methode zur Bestimmung electromotorischer Kräfte[2]) die Uebereinstimmung, dass in einem Stromkreise mit sehr grossem Widerstande kleine Widerstandsänderungen unberücksichtigt bleiben dürfen, und die Intensität der electromotorischen Kraft proportional gesetzt werden kann. Auf die Art, wie der Pendelunterbrecher die Umschaltung bewirkt, will ich nicht näher eingehen. Die Resultate meiner Messungen sind: Bei den kleinen Electroden wird schon für geringe Intensitäten das Maximum der Polarisation erreicht. Der grösste Werth derselben, wie er aus meiner Methode unmittelbar hervorgeht, ist 2,4 Daniell. Dies ist der Mittelwerth der abfallenden Polarisation während einer sehr kurzen, 0,0006 bis 0,008 Sec. betragenden Zeit nach Schwächung des polarisirenden Stromes. Durch Veränderung dieser sehr kurzen Zeit gewinnt man ein Urtheil über die Schnelligkeit des Abfalles der Polarisation. Für kleine Intensitäten liess sich ein solcher mit Sicherheit messen; für grosse Intensitäten fiel er in den Bereich der bei diesen grösseren Beobachtungsfehler. Diese Messungen liessen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dass die Polarisation *vor* der Unterbrechung nur

1) H. v. Helmholtz, Sitzungsber. der Berl. Akad. p. 664. 1883: Wied. Electr. **4.** p. 1305.

2) Wüllner, Experimentalphysik. **4.** 4. Aufl. p. 603. Die Sätze, welche Fechner für den „Uebergangswiderstand" bei der Electrolyse fand, vgl. ebenda p. 765.

Digitized by Google

einen um einige Zehntel Daniell höheren Werth als den direct gefundenen von 2,4 Daniell besitzen kann.

II.

Der erste Einwand, welchen die Hrn. Koch und Wüllner gegen meine Messungen erheben, bezieht sich auf die soeben erwähnte, in meiner Arbeit bereits berücksichtigte Möglichkeit eines starken Abfalles der Polarisation. Die Hrn. Koch und Wüllner schliessen aus ihren Versuchen auf einen Anfangswerth derselben von 3,8 Volt, gleich 3,4 Daniell.

Soweit ich den Abfall habe messen können, in der Zeit von 0,0006 bis 0,008 Sec. nach der Unterbrechung, ergibt sich derselbe nur von einer solchen Geschwindigkeit, dass man einen Anfangswerth der Polarisation von etwa 2,5 bis 2.6 Daniell zu folgern hätte. Aber ausgeschlossen ist dadurch von vornherein nicht, dass in einer Zeit unmittelbar nach der Unterbrechung, einer Zeit, die noch gegen die kleinste Zwischenzeit von 0,0006 Sec. klein ist, die Polarisation von einem erheblich höheren Werthe abgefallen wäre. Mit dieser Annahme lassen sich aber kaum solche Versuchsreihen vereinigen, wie die in Tabelle V, p. 217 meiner Arbeit mitgetheilten. Dort wurde die electromotorische Kraft der polarisirenden Batterie successive gesteigert von 2,6 bis 6,8 Daniell. Dabei nahm die Intensität des des polarisirenden Stromes von 0,001 bis auf 0,4 Amp. zu. Die Polarisation ergab sich bei allen Versuchen nahe gleich 2,2 bis 2,3 Daniell. Es ist höchst unwahrscheinlich, dass die Polarisation *vor* der Unterbrechung bei den grösseren Intensitäten grösser gewesen sei, als bei den kleineren; während ihr Werth, wie er bei mir zur Messung kam, sich constant ergibt. Wenn auch nach der Unterbrechung die Polarisation sehr schnell abnähme, so muss man doch erwarten, dass der von mir gemessene Werth in demselben Sinne eine Abhängigkeit von der Intensität zeigte, wie die wirklich während der Electrolyse stattfindende Polarisation. Ihr Werth, wie ihn meine Methode ergibt, zeigt nun in jenem Bereiche *keine* Zunahme mit steigender Intensität; also ist eine solche auch für die Polarisation während der Electrolyse *nicht* anzunehmen. Da nun ferner die Polarisation kleiner als die electromotorische Kraft der polarisirenden Batterie sein

Digitized by Google

muss, diese aber mit dem kleinsten Werthe von 2,6 Daniell beginnt, so muss man annehmen, dass auch bei den grösseren Intensitäten die Polarisation *vor* der Unterbrechung nicht grösser als 2,6 Daniell gewesen sein kann.

Von dem Abfall der Polarisation nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes ist wohl zu unterscheiden das momentane Verschwinden desjenigen Theiles der Potentialdifferenz, welcher durch das Product aus Widerstand und Intensität gegeben ist und zwischen einer Electrode und irgend einem dritten in die Flüssigkeit tauchenden Hülfsdrahte neben der Polarisation besteht, solange der Strom dauert. Das momentane Verschwinden *dieses* Theiles der Potentialdifferenz würde allein schon genügen zur Erklärung der Zuckungen der Electrometernadel, welche die Hrn. Koch und Wüllner bei Aenderungen der Stromstärke und schnellem Umlegen eines Commutators beobachtet haben.[1])

Weiterhin sagen die Hrn. Koch und Wüllner: „Hr. Richarz gibt indessen den beobachteten Erscheinungen nicht nur eine andere Deutung wie die früheren Beobachter, sondern seine Resultate stehen auch mit den früheren Beobachtungen in einem thatsächlichen Widerspruch. Hr. Fromme findet unter Annahme eines constanten Widerstandes ein Wachsen der Polarisation mit zunehmender Stromstärke, d. h. bei zunehmender electromotorischer Kraft wächst die Stromstärke langsamer, als es einem constanten Werthe der Polarisation entspricht; Hr. Richarz dagegen findet unter der Annahme einer constanten Polarisation mit wachsender electromotorischer Kraft einen abnehmenden Widerstand in der Zersetzungszelle, d. h. also, der Strom wächst mit zunehmender electromotorischer Kraft so, wie wenn bei constantem Widerstande die Polarisation abnähme.“

Was zunächst die Versuche des ersten Theiles meiner Arbeit betrifft, in welchem ich Messungen der Intensität im geschlossenen Stromkreise während der Electrolyse angestellt habe, so stehen diese Messungen selbst in voller Uebereinstimmung mit denjenigen von Buff und Hrn. Fromme. In derselben Weise berechnet, wie von diesen, liefern meine

1) Koch u. Wüllner, l. c. p. 476.

Digitized by Google

Versuche auch nahe dieselben Werthe der Polarisation, welche diese fanden. Auf diese thatsächliche Uebereinstimmung habe ich in meiner Arbeit auf p. 67, 74 und 80 hingewiesen. Die Abweichung besteht erst darin, dass ich zu dem Schlusse komme, dass jene Berechnungsweise unzulässig ist.

Die Polarisationsbestimmungen des dritten Theiles meiner Arbeit sind stets begleitet gewesen von gleichzeitigen Messungen der Intensität des polarisirenden Stromes, sodass auch diese in derselben Weise wie die Versuche von Buff und Hrn. Fromme berechnet werden können. Dies ist z. B. für eine Serie von Versuchsreihen auf p. 219 meiner Arbeit geschehen, und das Resultat zeigt wieder, dass die Intensitätsmessungen in voller Uebereinstimmung mit denjenigen von Buff und Fromme stehen.

Ein thatsächlicher Widerspruch meiner und früherer Beobachtungen existirt also nicht. Die entgegengesetzte Ansicht der Hrn. Koch und Wüllner klärt sich in folgender Weise auf. Hr. Fromme schaltet in den Stromkreis der Reihe nach die Rheostatenwiderstände w_1, w_2, w_3 . . . ein und findet die zugehörigen Stromstärken i_1, i_2, i_3 . . . Unter Voraussetzung *constanten* Widerstandes der Zelle und *constanter* Polarisation berechnet Hr. Fromme aus zwei aufeinanderfolgenden Paaren von Werthen, w_1, i_1 und w_2, i_2, den Widerstand der Zelle und die Polarisation. Wenn Hr. Fromme dies Verfahren für ein anderes Werthepaar, z. B. w_2, i_2 und w_3, i_3, wiederholt, so erhält er im allgemeinen *andere* Werthe des Widerstandes und der Polarisation, und zwar findet Hr. Fromme *mit zunehmender Stromstärke abnehmenden Widerstand und wachsende Polarisation.* Die Abnahme des Widerstandes tritt besonders hervor in den Versuchen 3, 4, 13, 14, 18 der Tabelle IV des Hrn. Fromme.[1]) Weshalb bei meinen analogen Versuchen die Abnahme des Widerstandes noch stärker hervortritt als bei Hrn. Fromme, habe ich früher auseinandergesetzt.[2])

Der vermeintliche thatsächliche Widerspruch löst sich also dahin auf, dass die Hrn. Koch und Wüllner das Verhalten des Widerstandes bei Hrn. Fromme aus den Voraussetzungen

1) Fromme, Wied. Ann. **33.** p. 93. 1888.
2) Richarz, l. c. p. 78.

Digitized by Google

das Verhalten der Polarisation aber aus den Resultaten entnehmen, während letztere mit ersteren unvereinbar sind.

III.

Die Hrn. Koch und Wüllner selbst haben nun folgende Messungen angestellt. Anode α und Kathode $\varkappa$ aus Platindraht befinden sich in Bechergläsern a und k, die durch eine U-Röhre verbunden sind. Die Gefässe a und k können abwechselnd durch Heber und zwischengeschaltete Bechergläser mit einem Gefässe e verbunden werden, welches eine mit dem Electrometer verbundene Platinplatte ε enthält. Während des Stromdurchganges wurde gemessen die Stromstärke i; electrometrisch die Potentialdifferenz von Anode und Kathode gegeneinander D, und bei Verbindung der Gefässe a und e die Potentialdifferenz α gegen ε, bez. bei Verbindung von k und e die Potentialdifferenz $\varkappa$ gegen ε. Die Summe der Potentialdifferenzen α gegen ε und $\varkappa$ gegen ε wird mit p bezeichnet. Es findet sich, dass mit hinreichender Annäherung

$$p = \pi + u \,.\, i$$

gesetzt werden kann, wo π und u von i unabhängig sind. π soll dann die electromotorische Gegenkraft der Polarisation sein; u wird Uebergangswiderstand genannt.

Was zunächst die Berechnung der Constanten π und u aus den Beobachtungen betrifft, so bemerken die Hrn. Koch und Wüllner selbst die Unsicherheit der Berechnung für gewisse Fälle. Die zu Grunde liegende Gleichung lautet

(b) $$p = \pi + a(D - p),$$

wo eine Constante a an Stelle von u eingeführt ist. Diese Gleichung wird umgeformt, indem

(c) $$p = R + S\,D$$

gesetzt wird. Daraus folgt dann

(d) $$\pi = \frac{R}{1 - S}.$$

„Die Umformung wurde vorgenommen, weil in der Gleichung (b) auf der rechten Seite die Differenz zweier beobachteten Werthe steht, die zuweilen recht klein ist, somit durch selbst kleine Beobachtungsfehler sehr erheblich beeinflusst werden kann.“[1])

1) Koch u. Wüllner, l. c. p. 500.

Digitized by Google

Durch Umformung kann eine thatsächliche Unsicherheit nicht beseitigt werden; in vorliegendem Falle tritt die Unsicherheit ein, wenn die Veränderlichen p und D nahe gleich sind; dann muss aber nach (c) R klein sein gegen D, und S nahe gleich 1 werden; letzteres zeigt, in welcher Form die Unsicherheit in (d) übergegangen ist.

Wenn nun die Berechnung der Constanten π und a aus den Beobachtungen unsicher ist, so heisst das mit anderen Worten: die Beobachtungen von p und D lassen sich innerhalb der Grenzen ihrer Sicherheit wiedergeben durch Werthepaare der Constanten π und a, welche innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken können. Für die Messungen an 0,5 mm langen Drähten in 1 Proc. Säure geben die Hrn. Koch und Wüllner selbst solche weit verschiedene Werthe an.[1])

Die Werthe für die Constante π aus den verschiedenen Versuchsreihen liegen zwischen 3,17 und 4,24 Volt.[2])

Die Constante π wird dann weiterhin als die electromotorische Kraft der Polarisation, die Constante u als ein „Uebergangswiderstand" gedeutet; letzterer hervorgerufen durch eine schlecht leitende Schicht, mit welcher sich die Electroden infolge des Stromdurchganges bedecken sollen.[3]) Es lässt sich zeigen, dass der „*Uebergangswiderstand*" im wesentlichen der Widerstand im gewöhnlichen Sinne ist, welchen die Flüssigkeit dem Strome bei seiner Verbreitung von den Electroden α und $\varkappa$ aus entgegensetzt.

Dieser Ausbreitungswiderstand muss bei sehr kleinen Electroden einen erheblichen Werth erreichen. Unter vereinfachenden Annahmen ist derselbe zu berechnen.

Zunächst ist die Ausbreitung von *einer* einzelnen Electrode aus zu betrachten. Jede Electrode hat die Form eines Kreiscylinders, dessen Mantel von einer bestimmten Höhe ab in Glas eingeschmolzen ist. Der Strom tritt also erstens durch die Mantelfläche, und zweitens durch die freie Endfläche in die Flüssigkeit aus. Denken wir uns durch den Electrolyten eine Ebene gelegt, welche die freie kreisförmige

1) Koch u. Wüllner, l. c. p. 501.
2) Koch u. Wüllner, l. c. p. 501, 502.
3) Koch u. Wüllner, l. c. p. 478.

Digitized by Google

Endfläche der Electrode in sich aufnimmt. Der Theil dieser Ebene ausserhalb der Electrodenfläche werde als nichtleitend gedacht, sodass der Electrolyt in zwei von einander isolirte Theile getheilt ist. Dann tritt der Strom theils radial durch die Mantelfläche des Cylinders in den *einen* Theil, theils durch die freie Endfläche in den *anderen*, von jenem isolirten Theil der Flüssigkeit aus. Wir berechnen den Widerstand jedes einzelnen dieser beiden Zweige, und fügen sie dann durch Nebeneinanderschaltung zusammen.

Strömt die Electricität aus dem Mantel eines Cylinders vom Radius r radial aus, so ist der Widerstand eines Hohlcylinders der Flüssigkeit bis zu einem äusseren Radius R:

$$w = \frac{\log \text{nat} \frac{R}{r}}{2\pi h \lambda} \cdot \frac{0{,}941}{1000} \text{ Ohm},$$

wo h die Höhe des durchströmten Hohlcylinders, entsprechend der Länge der drahtförmigen Electrode, in Millimetern; λ die Leitungsfähigkeit, bezogen auf Quecksilber, ist.[1]) Bei den Hrn. Koch und Wüllner handelt es sich um den Widerstand der Flüssigkeit zwischen einer der beiden Electroden α oder $\varkappa$ einerseits und derjenigen Aequipotentialfläche, welcher die mit dem Electrometer verbundene Platte ε angehört, andererseits. Es wird zur Berechnung dieses Widerstandes der Wirklichkeit einigermaassen entsprechen, wenn man als jene Aequipotentialfläche eine Cylinderfläche vom Radius der Electrodengefässe c oder k annimmt. Derselbe ist $R = 80$ mm. Die halbe Dicke der Drähte war $r = 0{,}05$ mm.

Der Widerstand der Ausbreitung aus den Endflächen ist nach der bekannten Formel von Lord Rayleigh zu berechnen.[1]) Der durch Zusammenfügung der beiden Zweige für *eine* Electrode berechnete Ausbreitungswiderstand tritt in p doppelt auf, einmal für die Anode und einmal für die Kathode. Unter diesen vereinfachenden Annahmen berechnet sich der in p auftretende Ausbreitungswiderstand für die Temperatur 5°:

1) F. Kohlrausch, Leitfaden, p. 253. — F. Richarz, l. c. p. 82 Anm. 2.

Digitized by Google

Lösung	0,5 mm Spitzen	3 mm Spitzen	5 mm Spitzen
1 Proc.	811 Ohm	188 Ohm	113 Ohm
10 „	96,3 „	21,8 „	13,4 „
20 „	58,9 „	13,3 „	8,2 „
30,4 „	53,1 „	12,0 „	7,4 „
42 „	61,2 „	13,8 „	8,5 „

Bei Koch und Wüllner findet sich folgende Tabelle[1]):

Werthe des Uebergangswiderstandes *u*.

Lösung	0,5 mm Spitzen	3 mm Spitzen	5 mm Spitzen
1 Proc.	716 Ohm	174 Ohm	115 Ohm
10 „	84,2 „	20,3 „	13,4 „
20 „	49,9 „	12,1 „	8,0 „
30,4 „	46,0 „	11,2 „	7,4 „
42 „	49,6 „	12,0 „	8,0 „

Die grosse Aehnlichkeit beider Tabellen ist unverkennbar. Vor Stromschluss war die Temperatur bei Koch und Wüllner Null Grad. Die Temperatur von 5° ist so angenommen, dass die berechneten und beobachteten Werthe bei der Lösung vom grössten Leitungsvermögen (30,4 Proc.) und den längsten Electroden gleich werden. Bei diesen Umständen ist die Erwärmung der Säure am geringsten; je kleiner die Electroden sind, und je schlechter die Säure leitet, um so mehr muss sich die Erhitzung durch den Strom geltend machen, welche bei den Flüssigkeitsschichten dicht an der Electrode sehr gross werden muss.[2]) Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werthen zeigen vollkommen das hiernach zu erwartende Verhalten. Die grösste Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung, welche bei den 0,5 mm Spitzen in 1 Proc. Säure auftritt, würde schon bei der Anahme einer Temperatur von nur 16° verschwinden. Diese Erhitzung macht den Ausbreitungswiderstand auch in erheblichem Maasse von der Stromstärke abhängig, wovon weiter unten noch die Rede sein wird. Die beobachteten Werthe sind daher nur mittlere Werthe eines von der Intensität abhängigen Widerstandes. In Anbetracht dessen und der vereinfachenden Annahmen, welche gemacht werden mussten, um die Möglichkeit einer angenäherten Berechnung zu gewinnen, ist eine bessere Uebereinstimmung mit der Beobachtung nicht zu erwarten. — Der „Uebergangs-

1) Koch u. Wüllner, l. c. p. 507.
2) Richarz, l. c. p. 83.

Digitized by Google

widerstand u" ist also im wesentlichen der Ausbreitungswiderstand der Flüssigkeit bei der Verbreitung des Stromes von den dünnen Electroden aus.

Ausser dem „Uebergangswiderstand" berechnen die Hrn. Koch und Wüllner den „Widerstand des Electrolyten"

$$W = \frac{D - p}{i},$$

d. h. den Widerstand, welcher der gesammten Potentialdifferenz der Electroden D nach Abzug der Gegenkraft der Polarisation und der durch die Ausbreitungswiderstände verursachten Potentialdifferenz ($\pi + iu = p$) entspricht. W ergibt sich, von kleinen Differenzen abgesehen, unabhängig von der Electrodengrösse, und im Mittel für

Lösung:	1 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30,4 Proc.	42 Proc.
W	269	34	20	18	20 Ohm.

W muss im wesentlichen der Widerstand des U-Rohres von 2,5 cm Durchmesser und 50 cm ganzer Länge sein, welches die beiden Electrodengefässe verbindet. In der That berechnet man aus diesen Dimensionen für 0° folgende Werthe:

Lösung:	1 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30,4 Proc.	42 Proc.
W	238	32	20	18	21 Ohm.

Der Widerstand W, welcher im wesentlichen der 50 cm langen U-Röhre entspricht, und der „Uebergangswiderstand" zusammengenommen bilden den Widerstand der Zersetzungszelle als Ganzes. Bei einer Versuchsanordnung, bei welcher die Electroden sich in *einem* Becherglase befinden, wie bei Hrn. Fromme, oder bei welcher die Electroden sich am unteren Ende einer ganz kurz umgebogenen weiten U-Röhre befinden, wie bei mir, würden analoge Messungen, wie diejenigen der Hrn. Koch und Wüllner, für den Widerstand W den Werth Null oder nur einen kleinen Werth ergeben. Bei den Versuchen von Hrn. Fromme und den meinigen würde also der gesammte Widerstand der Zersetzungszelle nahezu mit dem „Uebergangswiderstand" übereinstimmen.

Hieraus ist Folgendes zu schliessen. Wenn die Hrn. Koch und Wüllner die Potentialdifferenz p zerlegen in $\pi + iu$, und die *Constante* π als electromotorische Kraft der Polarisation, die *Constante* u als „Uebergangswiderstand" deuten, so steht diese Deutung im Widerspruch mit den Intensitätsmessungen

Digitized by Google

im geschlossenen Kreise, welche Hr. Fromme und ich angestellt haben. Wie ich früher ausgeführt habe und oben kurz zusammenfassend wiederholte, führen jene Messungen zu dem Resultate, dass von ihren beiden Voraussetzungen: electromotorische Kraft der Polarisation und Widerstand der Zersetzungszelle seien von der Stromstärke unabhängig, bei kleinen Electroden mindestens eine nicht erfüllt ist. Für die Versuchsanordnung von Hrn. Fromme und mir ist nun der Widerstand der Zersetzungszelle, wie oben gezeigt, nahezu gleich dem „Uebergangswiderstand" von Koch und Wüllner. Also steht die Deutung von electromotorischer Kraft der Polarisation und „Uebergangswiderstand" als von der Stromstärke unabhängiger Constanten in Widerspruch mit den Resultaten der Intensitätsmessungen von Hrn. Fromme und mir.

Das Resultat, welches die Hrn. Koch und Wüllner aus der analogen mathematischen Zerlegung der Potentialdifferenz p für Messungen an plattenförmigen Electroden ableiten, stimmt nicht mit den älteren directen Bestimmungen überein. Während diese für das Maximum der electromotorischen Kraft der Polarisation bei geschlossenem Stromkreise einen Werth von etwa 2,6 Daniell = 2,9 Volt ergeben[1]), leiten Koch und Wüllner für denselben, wie bei den kleinen Electroden, den Werth von 3,8 Volt ab.

Wenn die Abhängigkeit des Widerstandes einer Zelle mit kleinen Electroden von der Stromstärke nicht schon nachgewiesen wäre, so würden die Versuche der Hrn. Koch und Wüllner dazu führen. Ihr Widerstand W zeigt nämlich bei fast allen Versuchsreihen, welche nicht unregelmässig hin- und herschwankende Werthe liefern, eine auffallende Abnahme bei steigender Intensität. Nun ist gezeigt, dass der „Uebergangswiderstand" seinem Wesen nach nicht von W verschieden ist, da beides Widerstände des Electrolyten, nur verschiedener Theile desselben, sind. Man würde also von neuem dazu geführt werden, dass der gesammte Widerstand der Zelle mit wachsender Stromstärke abnehmen muss. Dies ergibt sich auch direct aus der Berechnung bei Koch und Wüllner, p. 506 und 507, wo der „Uebergangswiderstand" u durch

1) Buff, Pogg. Ann. **73.** p. 500. 1848; Wied. Electr. **2.** p. 690.

Digitized by Google

Multiplication des bei steigender Intensität abnehmenden W mit einem constanten Factor ($a = \varphi / K$) abgeleitet wird. Die Abnahme von W wird wohl in der Erwärmung ihre Ursache haben; die Hrn. Koch und Wüllner haben eine solche von einigen Graden bei Strömen über 0,5 Amp. auch direct beobachtet.[1]) Hieraus würde sich die Abnahme von W auch der Grösse nach vollkommen erklären. Wenn nun schon die Flüssigkeit in dem U-Rohr von 2,5 cm Durchmesser sich um einige Grade erwärmt, so müssen die Flüssigkeitsschichten dicht an der kleinen Electrode, welche mit ungleich grösserer Stromdichtigkeit durchflossen werden, auch noch sehr viel stärker erwärmt werden. Hierüber wird weiter unten ausführlicher gesprochen werden.

Da die Methode der Hrn. Koch und Wüllner zur Bestimmung der betreffenden Potentialdifferenzen an und für sich, wie sie direct zur Messung gelangen, durchaus einwurfsfrei ist, war es mir von besonderer Wichtigkeit, nachweisen zu können, dass ihre unmittelbaren Messungen, wie sie vorliegen, mit den Resultaten meiner früheren Versuche nicht in Widerspruch stehen. Aus denselben hatte ich ein Maximum der electromotorischen Kraft der Polarisation von höchstens 2,9 Volt und einen mit steigender Intensität abnehmenden Widerstand gefolgert. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode würde also nach den Schlüssen aus meinen früheren Versuchen in der Form

$$p = 2{,}9 + iw$$

darstellbar sein, wo w mit wachsendem i abnehmen muss. Die Hrn. Koch und Wüllner können nun ihre Messungen von p mit hinreichender Annäherung in der Form

$$p = a + ib$$

darstellen, wo a und b von i unabhängig sind. Für die Constante a ergeben die verschiedenen Versuchsreihen, wie oben erwähnt, Werthe von 3,17 bis 4,24 Volt; jedenfalls also Werthe grösser als 2,9; oder es kann gesetzt werden $a = 2{,}9 + \alpha$, wo α eine positive Grösse ist. Mithin lassen sich die Messungen von Koch und Wüllner in der Form darstellen

$$p = 2{,}9 + i\left(b + \frac{\alpha}{i}\right).$$

1) Koch u. Wüllner, l. c. p. 481.

Digitized by Google

Es ist also ersichtlich, dass ihre directen Messungen mit der Annahme einer electromotorischen Kraft der Polarisation von etwa 2,9 Volt und einem bei steigender Intensität abnehmenden Widerstand keineswegs in thatsächlichem Widerspruche stehen, sondern mit derselben verträglich sind.

IV.

Im zweiten Theile ihrer Arbeit beschreiben die Hrn. Koch und Wüllner eingehende Versuche über eine Erscheinung, welche sie den „Stromumschlag" nennen. Nach meiner früher ausgesprochenen Ansicht ist die auch von mir und anderen beobachtete Erscheinung dem Leidenfrost'schen Phänomen vergleichbar, indem das Wesentliche eine Dampfhülle ist, welche die Electrode umgibt, und welche um so leichter auftritt, je grösser die Stromdichtigkeit ist. Während aber beim Leidenfrost'schen Phänomen die Erhitzung der Unterlage des Tropfens das erste ist, und die Flüssigkeit von ihrer Unterlage her erwärmt wird, geschieht bei der Erscheinung an Electroden die Wärmeentwickelung in der Grenzschicht der Flüssigkeit selbst, indem diese durch den Strom bis zur Siedetemperatur erhitzt wird. Eine einfache Rechnung ergibt, dass in 50proc. Schwefelsäure die Temperatur der Flüssigkeitsschicht, welche einer Drahtelectrode von 0,08 mm Dicke und 10 mm Länge unmittelbar anliegt, durch den Strom von 1 Amp., abgesehen von Fortführung der Wärme, in $^1/_7$ Sec. bis zum Siedepunkt steigt. [1]) Mir war das erwähnte Phänomen von Wichtigkeit als experimenteller Beweis, dass die Temperatur des Electrolyten an Electroden von sehr kleiner Oberfläche bis zum Siedepunkt steigen kann, und ich habe dasselbe zunächst nur im Hinblick hierauf erwähnt [2]) unter Hinweis [3]) auf die spätere ausführliche Beschreibung. [4]) Die meisten der in letzterer wiedergegebenen Erscheinungsformen sind auch von den Hrn. Koch und Wüllner beobachtet worden. Nur einige

1) Richarz, l. c. p. 83.
2) Richarz, l. c. p. 83—85; p. 232—233.
3) Richarz, l. c. p. 84.
4) Richarz, Sitzungsber. d. Niederrhein. Gesellsch. für Natur- und Heilkunde. p. 84. 1890, Sitzung v. 7. Juli. Beibl. 15. p. 596. 1891.

Digitized by Google

besonders instructive, die ich bei denselben nicht finde, will ich kurz erwähnen.

Das Phänomen ist am leichtesten zu erhalten, wenn man als die eine Electrode ein Platinblech, als die andere einen feinen kurzen Draht der erwähnten Art nimmt, und letzteren vor dem Eintauchen in die Säure mit dem anderen Pol der Batterie verbunden hat. Biegt man feinen Platindraht zu einer etwa 20 mm langen schmalen Oese, die mit beiden Enden um einen dicken Draht gewickelt als die eine Electrode dient, so kann man die Oese bei einer Batterie von 14 Grove bis zu 10 mm Tiefe und mehr in die Säure tauchen, sodass das Phänomen erhalten bleibt; dabei ist deutlich zu erkennen, dass der ganze Zwischenraum zwischen den beiden Seiten der Schlinge mit einer Gasschicht angefüllt ist, besonders durch die totale Reflexion beim seitlichen Betrachten. Auch mit dickeren Platindrähten (etwa 0,3 mm Durchmesser) kann man ähnliche Erscheinungen erhalten; diese Drähte müssen aber vollkommen glatt, und möglichst gerade sein, wenn der abnorme Zustand einigermaassen stabil sein soll. Einen solchen Draht von grösserer Länge als Anode vor dem Eintauchen mit einer Batterie von 14 Groveschen Bechern verbunden, während als Kathode ein Platinblech dient, kann man bis zu 3 cm und mehr vorsichtig eintauchen, sodass der Zustand bestehen bleibt. Dabei ist der Draht von einer Gashülle wie von einem Schlauch umgeben; wo der Draht durch die Oberfläche der Flüssigkeit hindurchgeht, ist dieselbe trichterförmig eingezogen; alles an dieser Electrode abgeschiedene Gas entweicht durch die Dampfhülle, welche den Draht umgibt, in die Höhe, sodass gar keine Blasenentwickelung stattfindet. Sehr eigenthümlich gestaltet sich auch die Erscheinung bei dicken Platindrähten, wenn man dieselben ähnlich wie die Electroden aus feinem Draht bis auf ein kurzes freies Ende in eine Glasröhre einschmilzt. Man kann dann den Zustand bis zu gänzlichem Eintauchen der freien Drahtoberfläche erhalten; die Gashülle, welche dieselbe umgibt, schwillt allmählich an ihrer höchsten Stelle an, bis eine Blase abreisst, was sich in kurzen Zwischräumen wiederholt. Für eine Batterie von 14 Grove kann man bei freien Drahtenden von mehreren Centimetern Länge den beschriebenen Zustand lange Zeit er-

Digitized by Google

halten; an der Kathode nur bei kürzeren Stücken bis etwa 1 cm Länge. Oft ist das Abreissen einer Blase vom oberen Ende der Gashülle eine genügende Erschütterung, um den eigenthümlichen Zustand zu zerstören und die gewöhnliche Electrolyse bei weit stärkerer Intensität stattfinden zu lassen; bei kürzeren Drahtstücken geht diese dann auch zuweilen von selbst wieder in den abnormen Zustand über.

Die starke Erhitzung der Säure an der Electrode wird, wie ich a. a. O. beschrieben habe, bewiesen durch das Gefühl, durch die als Schliere in lebhaftem Strome emporsteigende stark erhitzte Säure, und durch den weissen Dampf, welcher die entwickelten Gasblasen erfüllt.

Steigert man die Stromstärke bei normaler Electrolyse soweit, dass der Eintritt des Phänomens nahe bevorsteht, so zeigt eine nicht zu träge Galvanometernadel beständige Schwankungen der Intensität [1]); die den Electroden anliegende Flüssigkeitsschicht wird offenbar schon sehr erhitzt, aber durch die lebhafte Gasentwickelung immer wieder zerstreut; jeder geringfügige Umstand, der die Agitation der Flüssigkeit beeinflusst, muss dabei auch den Widerstand der die Electrode umgebenden Schicht und damit die Intensität erheblich beeinflussen. In geringerem Maasse muss dies auch bei kleineren Stromstärken der Fall sein; am Galvanometer habe ich jene Schwankungen bei kleinen Intensitäten zwar nicht constatiren können, wohl aber durch das beständige Rauschen eines Telephons, welches als Nebenschluss zu der Zelle mit kleinen Electroden angebracht wurde. [2])

Die nächstliegende Deutung der Erscheinung würde, wie auch die Hrn. Koch und Wüllner meinen [3]), diejenige sein, dass die infolge der Erhitzung der Flüssigkeit sich bildende Dampfschicht das Wesentliche ist. Aus dieser Deutung ergibt sich in einfacher Weise, weshalb das Phänomen um so leichter auftritt, je grösser die Stromdichtigkeit ist; und damit auch, warum dasselbe besonders leicht beim langsamen Eintauchen einer Electrode auftritt, wie ich a. a. O. eingehen-

---

1) Richarz, l. c. p. 71. 231. 232.
2) Richarz, l. c. p. 72.
3) Koch u. Wüllner, l. c. p. 772.

Digitized by Google

der auseinandergesetzt habe. Aber nach Ansicht von Koch und Wüllner würde die Erscheinung durch jene Dampfhülle zwar zum Theil bedingt werden; dieselbe sollte aber doch „nicht das wesentlich Bedingende“ sein. [1]) Sicherlich wird die Erscheinung auch durch andere Processe, welche *neben* der Bildung der Dampfhülle gleichzeitig stattfinden, beeinflusst, so durch die von Hrn. Nahrwold [2]) nachgewiesene Zerstäubung erhitzten Platins, durch die von Hrn. Mac-Leod [3]) gefundene Auflösung von Platinelectroden, und vielleicht auch, wie die Hrn. Koch und Wüllner glauben und näher untersuchen wollen, durch Occlusion der abgeschiedenen Gase.

Berlin, im August 1892.

---

1) Koch u. Wüllner, l. c. p. 774.
2) Nahrwold, Wied. Ann. **31.** p. 467. 1887.
3) Mac Leod, Journ. Chem. Soc. London **49.** p. 591. 1886.

Digitized by Google

IV. *Electrische Schwingungen in Drähten, directe Messung der fortschreitenden Welle; von Kr. Birkeland.*

(Die Resultate sind in einem Vortrage auf der 14. Naturforscherversammlung in Kopenhagen mitgetheilt.)

(Hierzu Taf. VIII Fig. 1—6.)

1. Seitdem Prof. Hertz im Jahre 1887 [1]) zuerst seine Entdeckungen über electrische Schwingungen veröffentlicht hatte, sind Mittheilungen von neuen Entdeckungen und Untersuchungen erschienen, die jetzt natürlich ein immer mehr specifisch quantitatives Gepräge annehmen.

Die Methoden, welche bis jetzt die besten quantitativen Resultate gegeben haben, sind theils auf thermischen, theils auf mechanischen Einwirkungen der electrischen Wellen basirt gewesen.

Zur Darlegung des oben erwähnten könnte man unter anderen die von folgenden Herren ausgeführten Versuche anführen: Rubens mit Bolometer [2]), Bjerknes mit Electrometer [3]) und Klemenčič mit Thermoelement. [4])

Die directe Funkenmessung gibt jedoch in vielen Fällen ein momentanes Bild des electrischen Zustandes, welches oft der Summen-Wirkung vorzuziehen ist, die bei den übrigen Methoden gemessen wird.

Die Funkenmessungen müssen derart sein, dass sich die procentische Sicherheit mit den auf andere Weise erreichten quantitativen Resultaten vergleichen lässt.

Hrn. Blondlot [5]) ist es durch gewisse, neue Anordnungen der Aufstellung in erstaunlichem Grade gelungen, die Funken in dem secundären Leiter zu verlängern. — Er hat somit ohne Zweifel einen sehr wirkungsvollen Apparat für solche Messungen erfunden.

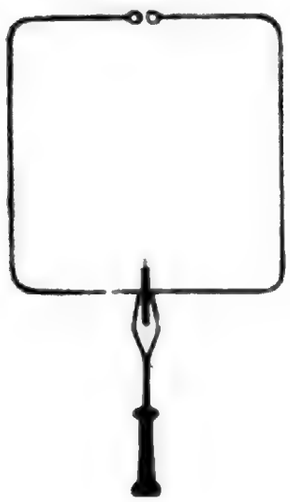
1) Hertz, Wied. Ann. **31.**
2) Rubens, Wied. Ann. **42.** 1891.
3) Bjerknes, Wied. Ann. **44.** 1891.
4) Klemenčič, Wied. Ann. **45.** 1892.
5) Blondlot, Journ. de phys. 2. série. 1891; Compt. rend. 8 fev. 1892.

Digitized by Google

Es hat sich indess auch als möglich erwiesen, grosse Genauigkeit in den Funkenmessungen selbst bei *sehr kleinen* Funken zu erreichen, was von grosser Bedeutung ist, im Fall eine vergrösserte Funkenlänge nur so erzielt werden kann, dass die theoretische Einfachheit dadurch leidet.

Das von mir zur Beobachtung der Länge der Funken verwendete Hülfsmittel ist das Telephon, sowohl bei Versuchen, wo secundäre Rahmen benutzt wurden, als auch bei mehr directen Untersuchungen der Wellen vom primären Excitator.

Die Schwingungsdauer und das Dämpfungsverhältniss in einem secundären Rahmen ändert sich nicht um mehr als einige Procente, wenn man in denselben einen kleinen kräftigen Condensator der Funkenstrecke diametral gegenüber stellt. (Siehe nebenstehende Figur.)



Führt man in diesen secundären Rahmen ein Telephon ein, sodass die beiden Condensatorbelege durch dasselbe in metallischer Verbindung stehen, so erweist dieser neue Rahmen in den obenerwähnten Beziehungen keinen beträchtlichen Unterschied von dem alten. Wohl besitzt er aber andere Eigenschaften, die ihn zu einem vorzüglichen Messapparat machen.

Hat man nämlich durch besondere Vorrichtungen die verhältnissmässig langsamen magnetischen Veränderungen in dem Felde möglichst entfernt, die für sich allein Telephongeräusch in einem solchen System hervorbringen würden, und die Leitung so vorgerichtet, *dass man nur schnelle Hertz'sche Schwingungen in dem Rahmen bekommt, so lässt sich im Telephon durchaus kein Tönen vernehmen, wenn die Schwingungen auch ausserordentlich kräftig sind.* Tritt dagegen in dem Rahmen bei einem passend abgemessenen Abstand zwischen den Polkugeln ein wenn auch noch so kleiner Funke auf, so hört man bei dieser Anordnung immer ein Geräusch im Telephon, und durch besondere Versuche lässt sich dann nachweisen, dass ein Abströmen von Electricität durch die Telephonwindungen ganz anderer Art vor sich geht, als in dem Falle, wo die Polkugeln so

Digitized by Google

eingestellt waren, dass kein Funke im Mikrometer überging.

Bei meinen Bestrebungen, in die vielen eigenthümlichen Fälle von Tönen im Telephon, die ich wahrgenommen habe, Klarheit zu bringen, ist mir eine Abhandlung von S. Kalischer[1]) „Ueber das Tönen des Telephones" sehr nützlich gewesen.

3. Es war mein ursprünglicher Plan gewesen, die Resultate der Untersuchungen zuerst zu veröffentlichen, welche ermitteln sollten, wann sich das Tönen im Telephon erwarten lässt und wann nicht, und dann erst die Erklärung der Phänomene vorzulegen, welche aus den Versuchen direct hervorzugehen scheinen, und ferner zu zeigen, wie man die Resultate bei den quantitativen Messungen ausnützen sollte.

Mittlerweile ist vor Kurzem eine Abhandlung von Hrn. A. Perot[2]) erschienen, in welcher einige interessante Messungen der Potentialänderungen längs eines Leitungsdrahtes, in dem „stehende electrische Schwingungen" erregt sind, mitgetheilt werden.

Die Messungen sind mit einem Funkenmikrometer ausgeführt, und die Aufstellung ist wesentlich dieselbe wie die, die Hr. Blondlot benutzt hat.

Da ich schon seit längerer Zeit mit ähnlichen Versuchen beschäftigt bin und sehr interessante Phänomene wahrgenommen habe, hielt ich es hiernach nöthig, zuerst diese zu veröffentlichen,ehe ich mit der eigentlichen Telephonmethode zu quantitativen Untersuchungen electrischer Schwingungen beginne.

Zwar ist in den im Folgenden beschriebenen Versuchen fast immer ein Telephon benutzt worden, aber stets nur als ein erfahrungsgemäss gutes Hülfsmittel, das, wie man leicht sieht, ausserhalb der theoretischen Behandlung der Phänomene steht.

Untersuchungen über die electrische Potentiale in einer Metallleitung, in welcher stehende electrische Wellen erregt sind.

4. Die schönen Entdeckungen stehender electrischer Schwin-

1) Kalischer, Wied. Ann. **41.** 1890.
2) Perot, Compt. rend. 25. janvier 1892.

Digitized by Google

gungen in Drähten von Rubens und Bjerknes (vgl. l. c.) haben mich veranlasst, dieselben Phänomene mit Hülfe von Funkenmessungen zu untersuchen.

Diese Methode hat, wie es scheint, den Vortheil, dass sie ein treues Bild des momentanen Zustandes der Leitung gibt, nicht eine Summenwirkung einer Reihe von Phänomenen, wie bei den übrigen Methoden.

5. *Die Anordnung des primären Leiters mit Collectorplatten und den dazu gehörenden Leitungen* war im Wesentlichen mit der von Sarasin und de la Rive[1]) analog.

Der primäre Leiter bestand aus zwei quadratischen Messingplatten (40 × 40 cm) mit abgerundeten Kanten, die mit 2 mm dicken Kupferdrähten von verschiedener Länge verbunden waren.

Die Funken, deren Ende symmetrisch im Verhältnisse zu den Capacitäten an den beiden Enden des Leiters sich befindet, springen zwischen zwei Kugeln von 2 cm Durchmesser über, welche leicht zu dem Zwecke der Reinigung herausgenommen werden können; der Abstand zwischen denselben kann nach Belieben abgepasst und in Millimetern abgelesen werden. Die Funkenentladung im primären Leiter wird durch ein grosses Inductorium mit Quecksilberunterbrecher unterhalten, der von zwei Trockenelementen getrieben wird.

Das Inductorium wird von nicht weniger als sechs bis zehn grossen Accumulatoren erregt, weil der Strom zur Verbrauchsstelle durch einen über 100 m langen Draht mit Erdleitung geführt werden muss.

Der primäre Leiter war durch isolirende Mittel an einem etwas über 1 m hohen und 1,5 m langen Holzbock befestigt.

Die Funkenstrecke selbst war von einem hölzernen Kästchen umgeben, sowohl um zu verhindern, dass der Funke durch das Licht einer dicht darüber hängenden Glühlampe geschwächt werde, als um den scharfen Knall der Entladungen zu dämpfen, der bei Telephonmessungen lästig ist.

Den quadratischen Metallplatten im primären Leiter gerade gegenüber stehen zwei Collectorplatten von gleichen Dimensionen, von denen zwei, über 30 m lange Kupferdrähte

1) Sarasin und de la Rive, Arch. de Génève. **23.** p. 113. 1890.

Digitized by Google

von 2 mm Durchmesser parallel in einem Abstande von 80 cm ausgehen.

Das Holzgestell ist so eingerichtet, dass der Abstand zwischen den Plattenpaaren vermindert und auf einer in Centimeter eingetheilten Scala abgelesen werden kann.

Alles muss möglichst gut isolirt werden; da sonst während der Ladung des primären Leiters Electricität durch das Holzgestell in die Collectorplatten übergeht, die dadurch statische Ladungen bekommen.

6. Die 30 m langen Drähte waren geradlinig horizontal ausgespannt und an dem hinteren Ende eines über 15 m langen, doppelten, hölzernen Gestelles befestigt, welches sich längs der Drähte erstreckte.

Auf den zwei parallelen in Decimeter getheilten Holzschienen AB und $A'B'$ (vgl. Fig. 1), konnte eine Art von Wagen auf Rädern verschoben werden, der alle Messapparate trug und mit einem Centimeterstabe an jeder Seite versehen war, so dass der Abstand von jedem Punkte des Drahtes bis an das freie Ende desselben in Centimetern genau angegeben werden konnte.

Zur Reinigung der Kugeln *bei der primären Funkenstrecke* habe ich in der Regel Smirgel Nr. 00 benutzt und nachher die Kugeln mit einem Handtuch polirt.

Die Messapparate; Funkenmikrometer mit Telephon.

7. Der Wagen W trug folgende Apparate:

a) einen kleinen Gleitcontact, der mit der Hauptleitung von der einen Collectorplatte immer in Verbindung stand.

b) Ein gutes Funkenmikrometer M, dessen eine Polkugel durch einen 3 cm langen, $^1/_{10}$ mm dicken Metalldraht mit dem Gleitcontact in Verbindung stand; die andere Polkugel war durch einen anderen 10 cm langen, dünnen Draht mit einer Klemmschraube am Holzgestelle verbunden.

c) ein Telephon, von dem der eine Zuleitungsdraht mit der obengenannten Klemmschraube in Verbindung stand, während der andere mit einer ähnlichen Klemmschraube verbunden war, die durch einen langen, 2 mm starken Kupferdraht mit der Wasserleitung, d. h. mit der Erde in Verbindung stand.

Die lange mit der Erde verbundene Leitung lag frei auf

Digitized by Google

dem Boden, so dass der Wagen mit Zubehör das lange Gestell auf- und abgeschoben werden konnte, ohne dass die Verbindung aufgehoben wurde.

8. Wenn die Polkugeln des Funkenmikrometers zusammengeschraubt waren, war eine directe metallische Leitung von der Hauptleitung in die Erde hergestellt; waren sie es nicht, so stand nur der Gleitcontact und die eine Polkugel mit dazu gehörender 3 cm langer Leitung mit derselben in Verbindung.

Die Capacität dieser 3 kleinen Stücke schätze ich auf 1 bis 2 cm.

Das Funkenmikrometer, dessen Polkugeln einen Durchmesser von ca. 1 cm hatten, war von besonders guter Construction mit Schlittenführung; jeder Trommeltheil entsprach 0,0025 mm; man konnte daher einen Unterschied der Schlagweite von 0,0005 mm erkennen.

Eine solche Genauigkeit der Funkenmessung ist nothwendig, weil man Funken zwischen 0,0025 mm und 0,025 mm bis auf so kleine Grössen constant halten kann.

Werden die Funken grösser, so ist das schwerer, sodass die procentische Sicherheit bei grossen Funken bis 0,1 mm (ich habe sie nie grösser benutzt) schwerlich so gross wie bei kleinen ist.

Um den Funken des Mikrometers gegen die Einwirkung fremden Lichtes zu schützen, waren die Polkugeln mit einem Käppchen umgeben, das bequem entfernt werden konnte, wenn man die Kugeln reinigen wollte.

Endlich stand auf dem beweglichen Wagen eine Lampe, die die Scaleneintheilung des Mikrometers beleuchtete.

9. Die Reinigung *der Kugeln des Funkenmikrometers* ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und erfordert grosse Vorsicht.

Ich bin schliesslich wieder darauf zurückgekommen, sie mit dem feinsten Schmirgel, der zu haben ist, zu reinigen und sie nachher mit einem weichen trocknen Pinsel abzuputzen.

Wenn man nur Schmirgel benutzt, bekommt man grosse, aber unstete Funken, sie werden schnell schwächer und sinken nach einiger Zeit auf einen minimalen Werth hinab, sind aber auch hierbei nicht constant und daher weniger brauchbar.

Wenn man dagegen die Kugeln nach der Reinigung leicht

Digitized by Google

mit einem Pinsel abstreicht, werden vielleicht die Funken nicht ein Drittel so stark; allein sie behalten, *nachdem sie eine kurze Zeit übergegangen sind*, eine ziemlich constante Länge, ohne Zweifel, weil die während der Schmirgelreinigung losgerissenen Metallpartikeln durch den Pinsel entfernt werden.

Wenn die Reinigung recht gut gelungen ist, kann man Funken bekommen, deren Längenunterschiede nicht mehr durch die verwendeten Messungsinstrumente nachgewiesen werden kann, vorausgesetzt, dass die Kraft, die die Funken erregt, constant bleibt.

Putzt man dagegen die Kugeln zu stark, poliert man sie, so werden die Funken sehr klein und inconstant, und zwar wächst dann ihre Länge allmählich.

Vorbereitende Versuche.

10. Setzt man das Inductorium in Gang, *zieht aber die Kugeln des primären Leiters so weit aus einander, dass kein Funke überspringen kann,* so ist der electrische Vorgang in Inductorium und dem primären Leiter wie bekannt folgender.

In der inducirenden Spule wächst der Stromintensität J langsam, erhält sich einige Zeit constant und sinkt danach plötzlich auf Null. — Die dadurch in der secundären Spule erregten electromotorischen Kräfte sind mit dJ/dt proportional und daher sehr verschieden, indem der Maximalwerth der Ableitung, wenn J abnimmt, vielfach grösser ist, als wenn J wächst; dagegen ist der Integralstrom in der secundären Leitung in beiden Fällen gleich gross.

11. Der Abstand zwischen den primären Platten und den Collectorplatten war ca. 40 cm. Das Inductorium vermochte höchstens eine Schlagweite von ca. 8 mm zu geben.

Obgleich auch die Polkugeln des Funkenmikrometers so weit aus einander geschraubt waren, dass unmöglich ein Funke überspringen konnte, so wurde doch, was sich leicht erklären lässt, anhaltendes Geräusch in der Telephonplatte gehört, so oft der Strom im Quecksilberbecher geöffnet wurde.

Werden dagegen die Mikrometerkugeln gegen einander geschraubt, so erhält man in der Regel nur einen überaus kleinen Funken, wenn sich überhaupt einer wahrnehmen lässt, während zur selben Zeit das Tönen im Telephon immer den-

selben Charakter hat, bis es plötzlich, wenn die Polkugeln einander berühren, nicht nur viel kräftiger wird, sondern auch in anderer Weise sich verändert, indem man jetzt die doppelte Zahl von Geräuschen hört; jetzt vernimmt man nämlich das Tönen, sowohl wenn der Strom durch den Quecksilberunterbrecher geöffnet, als wenn er geschlossen wird.

Um diese unbequemen, statischen Wirkungen auf die Apparate zu entfernen, ohne jedoch — wie wir später sehen werden — irgend einen beachtenswerthen Einfluss auf diejenigen electrischen Wellen zu üben, die wir erregen wollen, *setzen wir durch einen in verdünnte Schwefelsäure getauchten baumwollenen Docht die beiden langen Hauptleitungen mit einander in Verbindung* dicht bei ihrem Ursprunge von den Collectorplatten (vgl. die Figur). Hierdurch wird das Tönen des Telephons beinahe absolut unhörbar, solange die Polkugeln einander nicht berühren, *keine Spur* des statischen Funkens ist zu entdecken, und schliesslich ist das Tönen, wenn die Polkugeln einander berühren, sehr kräftig, und hat denselben eigenthümlichen Charakter als zuvor.

Eine solche Brücke, wie die hier genannte, ist natürlich nur nothwendig, so lange die Hauptleitungen frei bei *E* endigen; wenn sie metallisch mit einander verbunden sind, ist die Brücke überflüssig, indem die statischen Wirkungen somit verschwunden sind.

Die meisten der im Folgenden beschriebenen Versuche sind an den bei *E* freien Enden angestellt worden, weil die theoretische Betrachtung der Resultate so leichter wird.

12. *Wir lassen nunmehr die Funken im primären Leiter übergehen.* Jetzt tritt ein ganz neues Phänomen ein, indem heftige schnelle Schwingungen in dem Leiter vorkommen, so dass die Energie von den primären Platten auf die Collectorplatten theilweise übergeht und einen fortschreitenden Wellenzug längs der 30 m langen Drähte bewirkt.

Untersucht man ferner das Verhältniss in dem Mikrometer und Telephon, so ist das Tönen des Telephons, so lange die Polkugeln weit genug aus einander geschraubt sind, wenigstens ebenso schwach wie zuvor — fast unhörbar; nähert man aber die Kugeln gegen einander, so springen von einem bestimmten Punkte an stetige Funken über und ein deutliches

Digitized by Google

Tönen wird im Telephone gehört, das, wenn die Kugeln einander berühren, kräftiger wird und seinen Charakter völlig verändert.

Obgleich sowohl die Funken, die man jetzt in dem Mikrometer misst, vielfach länger sind als zuvor — da die primären Funken *nicht* übersprangen, und keine Brücke benutzt wurde, — so wird jetzt dennoch kein Tönen in dem Telephon gehört, wenn kein Funke in dem Mikrometer überspringt, während damals starkes Geknister in der Telephonplatte gehört wurde.

Dieses Phänomen ist in derselben Weise wie das entsprechende Phänomen, das bei den in Art. 2 erwähnten secundären Rahmen auftritt, zu erklären. In einer späteren Abhandlung werde ich dieses Verhältniss erörtern.

13. Jetzt ist indess das Verfahren bei der Funkenmessung gegeben.

Nachdem man vorerst die Kugeln des Mikrometers in der oben erwähnten Weise geputzt hat, lässt man die Funken eine kurze Zeit überspringen. Dann bleibt der Abstand, wenn man die Polkugeln gegeneinander schraubt und die beiden Stellungen, wo die Funken hörbar werden, und wo der Contact eintritt, abliest, bei aufeinander folgenden Messungen ziemlich constant.

Dass wirklich das Tönen in dem Telephon eben in dem Augenblick, wo der Contact zwischen den Kugeln des Mikrometers eintritt, den Charakter ändert, habe ich auf mehrere Weisen untersucht.

So verschwinden in einem dunkeln Raume die Funken, sobald das Tönen im Telephone den Contact angibt.

Wenn man ferner die *neu geputzten* Polkugeln des Funkenmikrometers mit dem entsprechenden Pole eines electrischen Elementes verbindet und dann ein Galvanometer in die Leitung einführt, so wird der Strom bei eben derselben Ablesung der Trommeleintheilung geschlossen, wo früher das Telephontönen den Charakter veränderte.

Wenn man eine Zeit lang Funken gemessen hat, geht dieser „Nullpunkt φ“ vielleicht wegen Oxydation langsam zurück, sodass ein gewisser Druck nöthig ist um den Contact herzustellen.

So oft diese Verschiebung des Nullpunktes bis zu 0,0015 mm gewachsen war, pflegte ich die Mikrometerkugeln ein wenig

Digitized by Google

zu drehen, sodass die Funken auf einer anderen Stelle als zuvor übersprangen.

14. Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dass man durch einen in verdünnte Schwefelsäure getauchten baumwollenen Docht die statischen Wirkungen der Entladungen bei dem primären Leiter beseitigen kann.

Es ist zu untersuchen, welche Wirkungen eine solche Brücke von grossem Widerstande auf die fortschreitenden Wellen der Hauptleitungen hat.

Man findet, dass der Verlust, der dadurch bewirkt wird, dass ein Theil der Wellen durch die Brücke übergeht, sich nicht messen lässt, wenn der Widerstand der Brücke gross genug ist. — Zu den Versuchen benutzte ich einen ca. 1 m langen, 1 cm breiten baumwollenen Docht, der in verdünnte, ca. 20 proc. $H_2\ SO_4$ enthaltende Säure getaucht wurde.

Erstens behält der irgendwo durch das Telephon gemessene Funke, wenn man die Brücke in verschiedene Abstände von den Collectorplatten verschiebt, eine unveränderte Länge.

Wenn man endlich durch schlechte Isolation dafür gesorgt hat, dass sich der statische Funke, wenn die Brücke weggenommen ist, nicht messen lässt, so sind die Funkenlängen, die man als Wirkungen der electrischen Schwingungen im Drahte findet, einmal mit Brücke und Telephon, das andere Mal ohne Brücke und bei Beobachtung der Stellen, wo der Funke beginnt und wo er aufhört, in beiden Fällen dieselben.

Ueberhaupt hat sich ergeben, dass die nicht zu vermeidenden Fehlerquellen, nämlich: die Wirkung einer verschiedenen Reinigung der Mikrometerkugeln, statische Wirkungen der Entladungen, Ablesungsfehler bei dem Funkenmikrometer etc. alle eine untergeordnete Bedeutung haben im Vergleiche mit der Fehlerquelle, die in der Unstetigkeit der Funkenwirksamkeit der primären Funkenstrecke liegt.

15. Vorläufig wollen wir nunmehr den electrischen Zustand längs einer der Hauptleitungen untersuchen, indem wir nur die eventuellen Minima in derselben Weise wie bei den gewöhnlichen Bestimmungen der Wellenlängen bei secundären Stromkreisen zu ermitteln suchen.

Verschiebt man den Wagen von dem freien hinteren Ende gegen den primären Leiter hin, springen die Funken bei *E*,

Digitized by Google

mit einer passend kleinen Schlagweite in dem Funkenmikrometer, constant und kräftig über, weiter vorn auf der Leitung verschwinden sie, dann aber, wenn der Wagen noch ein Stück vorwärts geschoben wird, erscheinen sie ebenso constant wie zuvor wieder. — Dies wiederholt sich in bestimmten Zwischenräumen.

Dieses periodische Verschwinden der Funken ist leicht wahrzunehmen, wenn man eine Funkenlänge wählt, die beträchtlich grösser als die Funkenlänge in dem Minimumpunkt ist; hierdurch bekommt man zwar lange Intervalle, wo das Telephon schweigt, aber das Phänomen wird sehr deutlich.

Bei Wiederholung der Versuche kommt man zu dem auf den ersten Blick auffälligen Resultat, dass der Abstand zwischen je zwei Minima nicht gleich gross ist; so fanden sich z. B. bei *einem* primären Leiter für die Minimumspunkte folgende Bestimmungen:

1. Minimum — 2,43 m (5 Beobachtungen)
2. „ — 5,80 „ (3 „)
3. „ — 9,90 „ (4 „)

Ein viertes Minimum wurde zuweilen bei 13.7 m wahrgenommen, zuweilen war es verschwunden. — Die Abstände sind von dem freien Ende E gerechnet.

Vorausgesetzt, dass die Reflexion der Wellen am freien Ende des Drahtes ohne Phasenverlust vor sich geht, was, wie wir sehen werden, ziemlich annähernd stattfindet, wird also:

1. Halbwelle	2. Welle	3. Welle
2,43 m	3,37 m	4,1 m

lang. Die wirkliche Wellenlänge beträgt 3,93 m.

Das erste Minimum ist hier so bestimmt, dass die Strecke wo das Telephon schwieg 1,8 m war. Die Lage der Minima wurde etwas geändert, wenn man das Funkenmikrometer so einstellt, dass die Strecke grösser oder kleiner wird.

Wir werden später, wenn wir die Messungen der Funkenlänge für jedes Drittel eines Meters längs der Leitung graphisch darstellen, die Erklärung dieser Anomalie erhalten; sie rührt wesentlich von der Dämpfung in dem fortschreitenden Wellenzuge her.

16. Bei primären Leitern von verschiedenen Dimensionen wurden die Minima der Hauptleitung verrückt.

Digitized by Google

Ich habe auf diese Weise Wellenlängen von ca. 2 m bis über 6 m gemessen.

Man erhält einen sehr brauchbaren Werth für die Wellenlänge, wenn man z. B. in der hier angegebenen Weise den Abstand des vierten Knotens von *E* bestimmen kann und ihn dann mit 3,5 dividirt.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Knotenbestimmungen sind mit einem Abstande von 40 cm zwischen den primären Platten und den Collectorplatten ausgeführt worden.

Einige Versuche wurden auch mit kleineren Abständen zwischen den Plattenpaaren ausgeführt.

Hierbei verschwand ausser dem vierten Minimum auch zuweilen das dritte und man konnte die Wellenform so weit von *E* nicht constatiren. —

In der Nähe des freien Endes der Leitung konnten die Knoten ziemlich leicht nachgewiesen werden; und zwar scheint es, den ausgeführten Messungen nach, als ob die Wellenlänge nicht beträchtlich von dem Abstande der Plattenpaare abhängt, was zuerst Hr. V. Bjerknes besprochen hat.

17. Um zu untersuchen, ob der Leitungsdraht zwischen dem Gleitcontact und der einen Mikrometerkugel (vgl. Art. 7) für die Resultate eine wesentliche Bedeutung hat, wurde ausser dem 3 cm langen, sehr dünnen Draht einmal ein 15 cm, ein anderes Mal ein 65 cm langer Draht benutzt. Die Messungen wurden zwar hierdurch undeutlicher und gleichsam verwischt, übrigens wurden aber dieselben ersten Minima gefunden. —

Die Länge der Erdleitung von der anderen Mikrometerkugel zu der Wasserleitung hatte keinen merkbaren Einfluss: ein in dieselbe eingeführter Widerstand bewirkte keine Aenderung der Resultate.

Die gemessenen Wellenlängen hängen also nur von der Schwingungsdauer des primären Leiters ab, und wir werden sehen, dass die stattfindenden Abweichungen von der Aequidistanz der Minima sich aus der vollständigen graphischen Abbildung des electrischen Zustandes längs der Hauptleitung werden herleiten lassen.

Hauptversuche. Graphische Darstellung des maximalen electrischen Potentials längs der Leitung.

18. Für eine systematischere und genauere Untersuchung

Digitized by Google

des electrischen Zustandes längs der Hauptleitung wurden die Schlagweiten im Mikrometer nacheinander an 48 bestimmten Beobachtungsstellen des Drahtes wiederholt gemessen.

Die erste Stelle lag 43 cm von dem freien Ende der Leitung, die nachfolgenden Stellen waren 30 cm voneinander entfernt. Der Kürze halber numeriren wir diese Beobachtungsstellen 1, 2, 3 etc.

Weil jede einzelne Beobachtungsreihe eine beträchtliche Zeit erforderte, traten fast immer — selbst bei den gut gelungenen Reihen —, plötzlich Veränderungen ein, die keine Relation zum Abstande von E hatten. Wenn z. B. das Mikrometer mit einem bestimmten Punkte der Leitung in Contact stand und dieselbe Schlagweite mehrmals abgelesen worden war, konnte diese plötzlich ihren Werth ändern, den neuen Werth auf kürzere oder längere Zeit behalten, um darauf vielleicht ebenso plötzlich auf den ursprünglichen Werth zurückzukommen.

Diese plötzlichen Veränderungen wurden ohne Zweifel durch Unregelmässigkeiten in der Funktion des primären Leiters verursacht; denn gleichzeitig mit den abrupten Aenderungen liessen sich bei der primären Funkenstrecke plötzlich Aenderungen der Explosionen erkennen.

Trotz dieser Schwierigkeiten wurden mehrere Reihen in der erwähnten Weise ausgeführt. Die am besten gelungene vollständige Reihe befindet sich in der ersten Columne Tabelle I und ist Figur 2 graphisch dargestellt, indem der Abstand von E in Meter als Abscisse und das jeder Schlagweite entsprechende Potential als Ordinate verrechnet ist.

Die metallische Leitung zwischen den primären Platten war bei dieser Reihe 1.33 m lang, die Schlagweite ca. 2 mm und der Abstand zwischen den primären Platten und den Collectorplatten 40 cm.

Beim ersten Anblick der Figur fallen die geradlinigen Parthien an den Stellen der Wellenthäler auf.

Bei dieser Reihe liegen die drei letzten geradlinigen Strecken in *einer* Höhe über der x-Achse, während der Boden des ersten Thales sich etwas höher befindet.

Bei den übrigen Reihen war eine solche Regelmässigkeit selten; jedoch bekam man bei allen den Eindruck, dass, wenn

Digitized by Google

die abrupten Veränderungen zu vermeiden wären, die niedrigsten Partien der Curven alle in einer Höhe liegen würden.

Um dieses Verhältniss näher zu untersuchen, wurden dann mehrere Reihen von Messungen der Schlagweiten aller Minima ausgeführt. Die unten aufgeführte Reihe bestätigt die oben erwähnte Ansicht.

Die Schlagweiten sind in Trommeltheilen angeführt, deren jeder 2,5 Mikron entspricht.

1. Min.	2. Min.	3. Min.	4. Min.
5,6	5,6	5,5	5,6
5,5	5,7	5,6	—
—	5,5	5,0	5,6
5,7	5,8	5,7	—

Die Zahlen geben an, in welcher Reihenfolge die Messungen ausgeführt wurden.

19. Demnach lässt sich die vollständige Beobachtungsreihe bequem in kleinere Abschnitte eintheilen; so ist die Länge von 14 m in Viertel getheilt, und für jeden Abschnitt sind die Beobachtungen in einer Anzahl von fünf Reihen vor- und rückwärts ausgeführt.

Nachher werden alle den Schlagweiten entsprechenden Potentiale innerhalb jedes Abschnittes auf einen gemeinsamen Minimalwerth proportional reduzirt.

In der unten aufgestellen Tabelle ist die letzte Zahlreihe jedes einzelnen Abschnittes fett gedruckt.

Die fünf letzten zusammengehörenden Reihen (Tab. I) sind mit demselben primären Leiter ausgeführt wie die erste Reihe, nur ist der Abstand zwischen den Plattenpaaren 30 cm und die Funkenlänge 3 mm.

20. Weil die Schlagweiten in Tabelle I zwischen 3 und 25 Trommeltheilen liegen, so können die von verschiedenen Physikern über das Verhältniss zwischen Schlagweiten und dazu gehörenden Potentialen aufgestellten Tabellen hiermit nicht verglichen werden. Nur eine von Thomson umfasst ganz kleine Schlagweiten von 25 Mikron an; der nächstfolgende Werth ist ca. 50 Mikron; selbst diese Tabelle genügt aber natürlich nicht bei solchen Untersuchungen, wo die Funkenlängen so klein sind wie in Tabelle I.

Digitized by Google

Tabelle I.

Observationsstellen	Schlagweiten	Entsprech. Potentiale	Schlagweiten					Mittlere Werthe [1]	Entsprech. Potentiale	a. gemeinsamen Minimalwerth red.
1	10,2	20,4	23,0	17,2	18,0	19,0	18,2	19,1	27,6	27,6
2	9,0	19,3	21,0	15,5	16,2	16,0	16,5	17,0	26,0	26,0
3	7,4	17,7	16,0	13,0	12,9	13,8	12,8	13,7	23,4	23,4
4	6,9	17,2	13,0	10,0	10,0	11,0	10,6	10,9	21,0	21,0
5	4,4	14,3	11,0	7,8	8,0	8,0	8,0	8,6	18,9	18,9
6	3,4	12,8	10,0	6,6	6,8	6,5	6,7	7,3	17,6	17,6
7	3,7	13,4	11,3	7,7	7,6	7,3	7,5	8,3	18,6	18,6
8	4,1	13,9	**12,2**	**8,2**	**8,7**	**7,8**	**8,0**	**9,0**	**19,3**	19,3
9	5,8	15,5	8,9	7,6	7,8	7,8	10,2	8,5	18,8	18,9
10	5,4	15,6	9,8	8,0	8,4	8,8	11,5	9,3	19,6	19,7
11	5,6	15,8	11,0	10,4	10,9	10,2	12,0	10,9	21,0	21,1
12	5,4	15,6	12,0	12,0	11,2	11,8	13,7	12,1	22,1	22,2
13	5,8	16,1	11,0	11,0	10,8	11,1	13,0	11,4	21,4	21,5
14	5,6	15,8	8,7	9,8	10,0	10,0	11,0	9,9	20,2	20,3
15	4,3	14,1	8,0	9,1	8,5	8,2	9,4	8,6	18,9	19,0
16	3,5	13,0	7,0	8,0	7,0	7,1	8,8	7,6	17,9	18,0
17	3,1	12,4	7,1	7,0	7,2	7,3	8,0	7,2	17,5	17,6
18	2,8	11,7	7,0	7,0	7,0	7,2	8,2	7,3	17,6	17,6
19	2,9	12,0	**7,0**	**7,0**	**7,0**	**7,0**	**8,0**	**7,2**	**17,5**	17,6
20	2,8	11,7	8,1	9,2	7,4	7,7	7,8	8,0	18,3	17,6
21	2,9	12,0	8,0	9,2	7,6	7,6	7,8	8,0	18,3	17,6
22	4,0	13,8	8,0	9,5	7,6	7,6	7,8	8,1	18,4	17,7
23	4,7	14,7	9,5	10,8	8,3	9,0	8,9	9,3	19,6	18,8
24	5,0	15,1	10,1	11,3	9,8	9,5	9,7	10,1	20,3	19,5
25	5,0	15,1	10,5	11,5	10,3	10,0	10,3	10,5	20,7	19,9
26	4,5	14,4	9,0	10,5	9,4	8,6	8,8	9,3	19,6	18,8
27	3,5	13,0	8,0	8,8	7,6	7,6	7,9	8,0	18,3	17,6
28	3,4	12,8	8,0	8,5	7,5	7,6	7,8	7,9	18,2	17,6
29	3,0	12,2	8,0	8,8	7,5	7,6	7,8	8,0	18,3	17,6
30	3,0	12,2	**8,1**	**8,8**	**7,5**	**7,4**	**7,8**	**8,0**	**18,3**	17,6
31	2,8	11,7	8,2	8,3	7,4	11,5	9,0	8,9	19,2	17,6
32	2,9	12,0	8,2	8,3	7,5	12,0	8,8	9,0	19,3	17,6
33	2,9	12,0	8,1	8,4	7,3	12,0	9,0	9,0	19,3	17,6
34	2,8	11,7	8,2	8,4	7,4	12,0	9,2	9,0	19,3	17,6
35	3,0	12,2	8,0	8,4	7,3	12,5	9,0	9,0	19,3	17,6
36	3,4	12,8	8,0	8,5	7,3	12,0	8,6	8,9	19,2	17,6
37	3,8	13,5	8,0	8,4	7,2	12,5	9,0	9,0	19,3	17,6
38	4,4	14,3	9,3	8,8	7,4	12,0	9,3	9,4	19,6	17,9
39	3,7	13,4	8,5	8,2	7,5	12,0	9,0	9,0	19,3	17,6
40	3,6	13,2	7,6	8,2	7,3	**12,0**	9,0	**8,8**	**19,1**	17,6
41	3,2	12,5	7,2	8,3	7,2	10,5	8,8	8,4	18,7	17,6
42	2,9	12,0	7,2	8,3	7,2	10,5	8,8	8,4	18,7	17,6
43	3,2	12,5	7,3	8,3	7,3	10,5	9,0	8,5	18,8	17,6
44	2,8	11,7	7,2	8,3	7,5	11,0	9,3	8,7	19,0	17,6
45	2,8	11,7	7,2	8,3	7,5	11,0	9,2	8,6	19,0	17,6
46	2,9	12,0	7,3	8,2	7,3	10,5	9,0	8,5	18,8	17,6
47	2,8	11,7	7,2	8,2	7,3	10,5	9,5	8,5	18,8	17,6
48	2,9	12,0	7,2	8,0	7,4	11,0	9,0	8,5	18,8	17,6

1) Richtiger wäre es, die mittleren Werthe der den Schlagweiten gehörenden Potentiale zu nehmen, allein der Fehler wird hier äusserst gering.

Digitized by Google

Ausserdem ist es nicht a priori sicher, dass die Schlagweite, die einem gewissen Potentialunterschied zwischen den Polkugeln entspricht, von der Zeit unabhängig ist, in welcher sich die Ladung in denselben erhält; man muss sich erinnern, dass die Zeit, während welcher die Ladung hier in der Nähe ihres grössten Werthes bleibt, nach Bruchtheilen von hundertmilliontel Secunden zu rechnen ist.

Die Kraft, um die Luftschicht zu durchbrechen, ist wohl in diesem Falle eine grössere, als die für die Entladung zwischen relativ langsam geladenen Leitern.

Durch besondere Versuche habe ich daher eine Funkentabelle aufgestellt, welche jedenfalls das Verhältniss zwischen den den Schlagweiten entsprechenden Potentialdifferenzen gibt. Nimmt man dann vorläufig an, dass die mittels des Funkenmikrometers gemessene maximale Potentialdifferenz mit dem grössten Potentiale der Contactstelle der Hauptleitung proportional ist[1]), so werden folglich die in der Rubrik „Entsprechende Potentiale" aufgeführten Zahlen bis auf einen Proportionalitätsfactor die Potentiale der Beobachtungsstellen längs der Hauptleitung sein.

Die zur Darstellung der Funkentabelle angewendete Methode sowie die Versuche mit den erfolgten Resultaten gedenke ich in meiner nächsten Abhandlung mitzutheilen.

Fig. 3 ist das Resultat der fünf zusammengehörenden Reihen der Tabelle I graphisch dargestellt (voll schwarz gezogen). Die Potentiale der letzten Columne sind als Ordinaten, die Abstände von E in Metern als Abscissen verzeichnet.

21. Die im Vorhergehenden behandelten Versuche wurden mit frei endenden Hauptleitungen ausgeführt. Die Resultate der entsprechenden, mit verbundenen Enden E ausgeführten Versuche sind in Tabelle II mitgetheilt und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Die erste Beobachtungsstelle ist hier die Löthstelle der früher getrennten Enden der Hauptleitungen; die zweite ist von der ersten 79 cm entfernt, und jede folgende Beobachtungsstelle liegt 30 cm von der vorhergehenden.

1) Dies wird offenbar der Fall sein, wenn die Dimensionen des Gleitcontactes und der ersten Mikrometerkugel nebst dem dieselben verbindenden Leitungsdrähte hinreichend klein sind.

Digitized by Google

Tabelle II.

Observationsstellen	Schlagweiten					Mittlere Werthe	Entsprechende Potentiale	a. gemeinsamen Minimalwerth red.
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	8,1	8,0	7,4	7,1	7,2	7,6	17,9	17,9
3	9,5	9,1	9,0	9,0	9,0	9,1	19,4	19,4
4	10,7	10,5	10,5	10,5	10,2	10,5	20,6	20,6
5	12,3	12,0	12,5	11,7	11,0	11,9	21,9	21,9
6	14,2	13,0	13,5	13,0	12,4	13,2	23,0	23,0
7	12,6	11,8	12,2	11,5	11,0	11,8	21,8	21,8
8	10,7	10,8	11,0	10,2	9,8	10,5	20,7	20,7
9	9,5	9,7	10,0	9,3	9,0	9,5	19,8	19,8
10	8,8	9,0	9,0	8,7	8,5	8,8	19,1	19,1
11	8,0	8,3	8,8	8,0	8,0	8,2	18,5	18,5
12	8,1	8,3	8,5	8,4	8,0	8,3	18,5	18,5
13	**8,0**	**8,2**	**8,5**	**8,2**	**8,0**	**8,2**	**18,5**	18,5
14	10,5	12,0	8,3	10,0	11,0	10,3	20,5	18,5
15	11,0	12,0	8,3	10,3	11,0	10,6	20,7	18,8
16	11,5	12,8	9,0	11,6	11,6	11,3	21,4	19,4
17	12,2	13,3	10,4	12,5	12,5	12,1	22,1	20,0
18	13,5	15,0	11,5	13,2	13,6	13,4	23,1	21,0
19	12,0	14,3	10,5	12,6	12,9	12,4	22,3	20,2
20	11,3	12,4	10,2	12,0	12,3	11,5	21,5	19,5
21	11,3	12,1	9,5	11,2	11,8	11,0	21,1	19,0
22	11,0	12,0	9,0	10,3	11,0	10,6	20,7	18,8
23	10,5	12,2	8,3	9,7	10,8	10,2	20,5	18,5
24	10,0	11,7	8,0	9,4	10,4	9,9	20,2	18,5
25	10,3	12,0	8,1	9,3	10,4	10,0	20,3	18,5
26	10,2	12,0	8,2	9,5	10,5	10,1	20,4	18,5
27	**10,0**	**12,2**	**8,1**	**9,3**	**10,4**	**10,0**	**20,3**	18,5
28	12,0	13,5	12,6	12,2	15,0	13,1	22,9	18,5
29	12,0	13,5	12,7	12,2	15,2	13,1	22,9	18,5
30	12,6	14,5	13,5	13,0	15,5	13,7	23,4	18,9
31	14,8	15,5	14,2	14,0	16,4	15,0	24,4	19,7
32	15,0	15,0	14,5	14,0	16,2	15,0	24,3	19,6
33	14,0	14,5	13,7	13,3	15,5	14,2	23,8	19,2
34	13,0	13,5	13,2	12,3	15,0	13,4	23,1	18,5
35	13,0	12,7	13,3	12,3	**14,8**	**13,2**	**23,0**	18,5
36	**12,8**	12,7	13,0	12,4	9,8	**12,2**	**22,1**	18,5
37	12,3	12,7	13,4	**12,3**	9,7	**12,1**	**22,1**	18,5
38	12,5	13,3	13,2	8,5	9,7	11,4	21,4	18,5
39	12,3	12,7	13,2	8,5	9,7	11,2	21,3	18,5
40	12,2	12,7	13,3	8,6	10,0	11,3	21,4	18,5
41	12,3	12,5	13,1	8,7	9,8	11,2	21,3	18,5
42	12,3	12,5	13,4	8,6	9,8	11,3	21,3	18,5

1) In den mittleren Werthen ist im zweiten Abschnitte eine sechste Reihe mitgenommen.

Digitized by Google

Zur Theorie.

22. Die in den Fig. 2, 3 und 4 graphisch dargestellten Resultate schliessen sich der Hypothese an, dass im primären Leiter bei jeder Entladung „pendelförmige" schnelle Schwingungen entstehen, sodass die Energie theilweise auf die Collectorplatten überströmt und einen fortschreitenden Wellenzug längs den 30 m langen Drähten hervorbringt.

Als zu Grunde liegende Voraussetzung der mathematischen Behandlung nehmen wir an, dass die an jeder Stelle gemessene Schlagweite dem Maximum des Potentials der Stelle entspricht.

Das Potential eines Punktes X, durch den direct fortschreitenden Wellenzug hervorgerufen, nennen wir $V'_{(x\,t)}$, wo nach der Hypothese V' folgende Form haben soll:

$$V' = A_1\, e^{-\alpha t - \alpha_1 x} \sin(a\,t + a_1\,x),$$

wo

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{a}{a_1} = v,$$

indem man annimmt, dass die Bewegung gerade den Nullpunkt um die Zeit $t = 0$ erreicht. — In jedem Punkt ist:

$$V' = 0 \text{ bis } t = -\frac{x}{v}.$$

Das durch den von E reflectirten Wellenzug hervorgerufene Potential wird durch:

$$V'' = A_2\, e^{-\alpha_1 t + \alpha_1 x} \sin(a\,t - a_1\,x)$$

bestimmt, indem man einen möglichen Ausstrahlungsverlust durch die Reflexion voraussetzt.

In dem Punkt X ist

$$V'' = 0 \text{ bis } t = \frac{x}{v}.$$

Man hätte auch einen zu bestimmenden Phasenverlust ohne erhebliche Erschwerung mitrechnen können, allein die Formeln werden weitläufig. Die Vergleichung der Theorie mit den Versuchsresultaten ergibt übrigens, dass kein bemerkenswerther Phasenverlust bei frei endenden Leitungen stattfindet.

Das vollständige Potential eines Punktes X wird also dadurch bestimmt, dass:

$$V = 0 \text{ bis } t = -\frac{x}{v},$$

Digitized by Google

$V = V'$ zwischen den Zeiten $t = -x/v$ und $t = x/v$ und endlich $V = V' + V''$ für jede folgende Epoche.

Die Aufgabe ist nun $V_{\max}$, einem willkürlichen x entsprechend, zu finden. Wir haben dann $V_{\max}$ sowohl vor als nach der Zeit $t = x/v$ zu untersuchen.

Zur Lösung des ersteren Theiles der Aufgabe sucht man $V'_{\max}$ und findet:

$$V'_{\max} = A_1 e^{-\frac{a}{a}\operatorname{arc}\left(\operatorname{tg}=\frac{a}{a}\right)} \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2+a^2}}.$$

Der Werth ist, wie man erwarten konnte, von x unabhängig, das grösste Maximum, der Höhe des ersten fortschreitenden Wellenberges entsprechend, tritt für einen Bogen im ersten Quadranten ein, die nachfolgenden durch Addition von

$$k \cdot \pi \,(k = 1, 2, 3 \ldots).$$

Für das Folgende ist die Formel zu verwenden:

$$V''_{\max} = A_2 e^{-\frac{a}{a}\operatorname{arc}\left(\operatorname{tg}=\frac{a}{a}\right)} \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2+a^2}}.$$

Nach der Zeit $t = x/v$ ist $V = V' + V''$, und es gilt, das Maximum dieser Function zu finden.

$dV/dt = 0$ führt zu folgender Bestimmung von t (die Zeit des eintretenden Maximums oder Minimums):

$$\operatorname{tg}(at + a_1 x) = \frac{A_1 a e^{-a_1 x} + A_2 a e^{a_1 x}\cos 2a_1 x + A_2 a e^{a_1 x}\sin 2a_1 x}{A_1 a e^{-a_1 x} - A_2 a e^{a_1 x}\sin 2a_1 x + A_2 a e^{a_1 x}\cos 2a_1 x} = \operatorname{tg}\varphi \ldots(\varphi),$$

indem man setzt:

$$a t + a_1 x = a_1 (v t + x) = \varphi.$$

Demnach wird:

$$V_{\max} = A_1 e^{-\frac{a}{a}\varphi}\sin\varphi + A_2 e^{-\frac{a}{a}(\varphi - 2a_1 x)}\sin(\varphi - 2a_1 x).$$

23. Wir wollen das Verhältniss in einem Punkte P discutiren.

Wird $x = p$ in die Gleichung (φ) eingeführt, so erhalten wir eine Bestimmung von $\operatorname{tg}\varphi$ an der betreffenden Stelle. — Der erste zulässige positive Bogen (t muss ja $> p/v$), welcher die Gleichung befriedigt, sei φ_0, also:

$$\operatorname{tg}\varphi_0 = \frac{A_1 a e^{-a_1 p} + \cdots}{A_1 a e^{-a_1 p} \div \cdots}.$$

Je nachdem der Werth von t wächst, werden auch die Bogen

Digitized by Google

$(\varphi_0 + \pi)$, $(\varphi_0 + 2\pi)$, $(\varphi_0 + 3\pi)$ etc. die Gleichungen befriedigen, und führt man dieselben in den Ausdruck für V ein, erhält man:

$$V_{\varphi_0} = A_1 e^{-\frac{a}{a}\varphi_0} \sin\varphi_0 + A_2 e^{-\frac{a}{a}(\varphi_0 - 2a_1 p)} \sin(\varphi - 2a_1 p)$$

$$V_{\varphi_0+\pi} = -e^{-\frac{a}{a}\pi} \cdot V_{\varphi_0}$$

$$V_{\varphi_0+2\pi} = -e^{-\frac{2\pi}{a}} \cdot V_{\varphi_0} \text{ etc.}$$

Das Potential in einem Punkte P bewegt sich also von seinem anfänglichen Werth um die Zeit $t = p/v$ gegen seinen ersten Maximum- oder Minimumwerth, welcher den Zahlenwerth V_{φ_0} hat. Die nachfolgenden Maxima oder Minima interessiren uns nicht, weil die Zahlenwerthe immer weiter sinken.

Dagegen ist zu untersuchen, welcher von beiden, der Werth von V um die Zeit $t = p/v$ oder V_{φ_0} grösser ist.

24. Für ein beliebiges x haben wir also:

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} V_{\max} = A_1 e^{-\frac{a}{a}\varphi_0} \sin\varphi_0 + A_2 e^{-\frac{a}{a}(\varphi_0 - 2a_1 x)} \sin(\varphi_0 - 2a_1 x) \\ \operatorname{tg}\varphi_0 = \dfrac{A_1 a e^{-a_1 x} + A_2 a e^{a_1 x}\cos 2a_1 x + A_2 a e^{a_1 x}\sin 2a_1 x}{A_1 a e^{-a_1 x} - A_2 a e^{a_1 x}\sin 2a_1 x + A_2 a e^{a_1 x}\cos 2a_1 x} \end{cases},$$

wo φ_0 der erste zulässige Bogen ist.

Durch Elimination des t aus dem System (I) würde man $V_{\max}$ als Function von x allein bekommen. Dadurch wäre aber nichts gewonnen.

Dagegen lässt sich exact bestimmen, wo $V_{\max}$ seine grössten und kleinsten Werthe längs des Drahtes hat, sowie auch diese Werthe selbst.

Wir setzen $dV_{\max}/dx = 0$ und erhalten durch Reduction und Multiplication mit $e^{-\frac{a_1}{a}\varphi_0}$ (vorläufig sehen wir von dem dazu entsprechenden Grenzenmaximum ab):

$$\left[A_1\left(-\frac{a}{a}\sin\varphi_0 + \cos\varphi_0\right) + A_2 e^{2a_1 x}\left(-\frac{a}{a}\sin(\varphi_0 - 2a_1 x) + \cos(\varphi_0 - 2a_1 x)\right)\right]\frac{d\varphi_0}{dx} = 2a_1 A_2 e^{2a_1 x}\left(-\frac{a}{a}\sin(\varphi_0 - 2a_1 x) + \cos(\varphi_0 - 2a_1 x)\right).$$

Nach einer etwas weitläufigen, aber leicht durchführbaren Rechnung findet man:

Digitized by Google

$$\frac{d\varphi_0}{dx} = 2a_1 A_2 \frac{A_1\left(\frac{a}{a}\sin 2a_1 x + \cos 2a_1 x\right) + A_2 e^{2a_1 x}}{A_1^2 e^{-2a_1 x} + 2A_1 A_2 \cos 2a_1 x + A_2^2 e^{2a_1 x}}.$$

Wenn man dieses in obenstehende Gleichung einsetzt, erhält man nach dem Ordnen:

$$\left(-\frac{a}{a}\sin\varphi_0 + \cos\varphi_0\right)\left[A_1\frac{a}{a}\sin(\varphi_0 - 2a_1x) + \cos(\varphi_0 - 2a_1x) + A_2 e^{2a_1x}\right]$$

$$+\left(-\frac{a}{a}\sin(\varphi_0 - 2a_1x) + \cos(\varphi_0 - 2a_1x)\right)\left[A_1 + A_2 e^{2a_1x}\left(-\frac{a}{a}\sin 2a_1x + \cos 2a_1x\right)\right] = 0.$$

Wir reduciren zunächst die mit dem gebrochenen Striche bezeichneten Werthe bedeutend und erhalten:

$$-A_1^2 \sin\varphi_0 \sin 2a_1 x\left(\frac{a^2}{a^2} + 1\right) + A_1 A_2 e^{2a_1 x}\left(-\frac{a}{a}\sin\varphi_0 + \cos\varphi_0\right)$$

$$+A_1 A_2 e^{2a_1 x}\left[\frac{a}{a}\sin(\varphi_0 - 2a_1 x) - \cos(\varphi_0 - 2a_1 x)\right]\left[\frac{a}{a}\sin 2a_1 x - \cos 2a_1 x\right] = 0.$$

Der berechnete Werth wird weiter reducirt und man erhält:

$$-A_1^2 \sin\varphi_0 \sin 2a_1 x\left(\frac{a^2}{a^2} + 1\right) + A_1 A_2 e^{2a_1 x}\left(-\frac{a}{a}\sin\varphi_0 + \cos\varphi_0\right)$$

$$+A_1 A_2 e^{2a_1 x}\left[\sin(\varphi_0 - 2a_1 x).\sin 2a_1 x.\left(\frac{a^2}{a^2} + 1\right) - \frac{a}{a}\sin\varphi_0 + \cos\varphi_0\right] = 0.$$

also wieder:

$$-A_1^2 \sin\varphi_0 \sin 2a_1 x\left(\frac{a^2}{a^2} + 1\right)$$

$$-A_1 A_2 e^{2a_1 x}\sin(\varphi_0 - 2a_1 x)\sin 2a_1 x\left(\frac{a^2}{a^2} + 1\right) = 0,$$

welches sich weiter so auflöst:

$$\sin 2a_1 x = 0$$

oder

$$A_1 \sin\varphi_0 + A_2 e^{2a_1 x}\sin(\varphi_0 - 2a_1 x) = 0.$$

25. Betrachten wir zuerst, ob die letztere Gleichung im allgemeinen für reelle endliche x befriedigt wird. Aus der Gleichung folgt:

$$\operatorname{tg}\varphi_0 = \frac{A_2 e^{a_1 x}.\sin 2a_1 x}{A_1 e^{-a_1 x} + A_2 e^{a_1 x}\cos 2a_1 x}.$$

Digitized by Google

Wird dieser Bruch mit demjenigen verglichen, der $\operatorname{tg} \varphi_0$ in dem System (I) angibt, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{A_2 e^{a_1 x} \sin 2 a_1 x}{A_1 e^{-a_1 x} + A_2 e^{a_1 x} \cos 2 a_1 x} = \frac{A_1 \frac{a}{a} e^{-a_1 x} + A_2 \frac{a}{a} e^{a_1 x} \cos 2 a_1 x}{- \frac{a}{a} A_2 e^{a_1 x} \sin 2 a_1 x}$$

woraus:

$$A_2^2 e^{2 a_1 x} + 2 A_1 A_2 \cos 2 a_1 x + A_1^2 e^{-2 a_1 x} = 0.$$

Die linke Seite der Gleichung entspricht gerade γ^2, wo γ die Diagonale ist in einem Parallelogramme mit den Seiten $A_1 e^{-a_1 x}$, $A_2 e^{a_1 x}$ und dem dazwischenliegenden Winkel $2_{a_1 x}$

Wenn alles reell sein soll, kann hier die Diagonale nur dann 0 werden, wenn:

(1) $$A_2 e^{a_1 x} = A_1 e^{-a_1 x} = 0$$

oder

(2) $$A_2 e^{a_1 x} = A_1 e^{-a_1 x} \text{ und } \cos 2 a_1 x = \div 1.$$

Das erste System ist unmöglich. Das zweite System wird in der Regel nicht gleichzeitig befriedigt; sollte dies gleichwohl eintreffen, so hat man nur einen speciellen Fall der Gleichung:

$$\sin 2 a_1 x = 0,$$

welcher somit die höchsten und niedrigsten Werthe für $I_{\max}$ allein bestimmt.

Die Gleichung wird befriedigt, wenn:

$$x = \frac{k \pi}{2 a_1} \; (k = 0, 1, 2, 3 \ldots).$$

Werden diese Werthe in den Ausdruck für $\operatorname{tg} \varphi_0$ (I) eingesetzt, so erhält man immer:

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{a}{a},$$

und es gilt dann die Bogen zu bestimmen, welche jedem der Werthe für x entsprechen.

$$\varphi_0 = (at + a_1 x)$$

soll eine solche Grösse haben, dass die dadurch bestimmte Zeit $t > x / v$ wird.

Wir setzen folglich:

$$t = \frac{a_1}{a} x + \tau,$$

wo τ positiv und möglichst klein sein soll.

Digitized by Google

Demnach wird:

$$(\tau) \ldots \operatorname{tg} \varphi_0 = \operatorname{tg} (a\,\tau + 2a_1\,x) = \frac{a}{a}$$

für sämmtliche Werthe

$$x = \frac{k\,\pi}{2\,a_1}.$$

$x = 0$ entspricht offenbar ein Bogen im ersten Quadrant, sodass

$$a\,\tau_0 = \operatorname{arc}\left(\operatorname{tg} = \frac{a}{a}\right).$$

Lässt man nun einen anderen den Werth $k\,\pi / 2a_1$ annehmen, so sieht man, dass der kleinste Bogen $a\,\tau$, welcher die Gleichung (τ) befriedigt, immer noch $a\,\tau_0$ bleibt.

$x = 0$ entspricht folglich $\varphi_0 = a\,\tau_0$

$x = \frac{\pi}{2a_1}$ „ „ $\varphi_0 = a\,\tau_0 + \pi$

$x = \frac{2\,\pi}{2a_1}$ „ „ $\varphi_0 = a\,\tau_0 + 2\,\pi$ u. s. w.

Wird dieses in V_{max} eingeführt, so erhält man für

$x = 0$	$V_{max} = V''_{max} + V'''_{max}$
$x = \frac{\pi}{2\,a_1}$	$V_{max} = + V''_{max} \cdot e^{-\frac{a}{a}\pi} + V'''_{max}$
$x = \frac{2\,\pi}{2\,a_1}$	$V_{max} = + V''_{max} \cdot e^{-\frac{2a}{a}\pi} + V'''_{max}$
$x = \frac{3\,\pi}{2\,a_1}$	$V_{max} = - V''_{max} \cdot e^{-\frac{3a}{a}\pi} + V'''_{max}$ u. s. w.

V_{max} nähert sich also dem V'''_{max} als Grenze.

Die grössten Ausschläge nach beiden Seiten von V'''_{max} nehmen exponentiel ab mit einem Dämpfungsverhältniss $e^{-2\pi a/a}$, dem Verhältniss bei dem einfallenden Wellenzug ähnlich, während der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Maxima $= \pi / a_1 =$ genau die Hälfte der Wellenlänge des einfallenden Zuges ist.

26. Wir gehen nunmehr dazu über, dieses theoretische Resultat mit dem experimentell gefundenen zu vergleichen.

Vor der Zeit $t = x / v$ war V_{max} constant $= V'_{max.}$ Mit derselben Interpretation wie in den Fig. 2 und 3 wird V_{max}

folglich durch eine gerade Linie parallel mit der X-Axe vertreten sein. Diese finden wir offenbar in den geradlinigen Partieen wieder, welche in demselben Niveau an der experimentellen Curve liegen.

Hierdurch wird also

$$I''_{\max} = A_1 \, e^{-\frac{\alpha}{a} \operatorname{arc}\left(\operatorname{tg} = \frac{\alpha}{a}\right)} \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + \alpha^2}}$$

bestimmt.

Zunächst soll nach der Zeit $t = x / v$ für $x = 0$

$$I'_{\max} = I''_{\max} + I'''_{\max},$$

sein, wodurch $I'''_{\max}$, also auch das Reflexionsverhältniss A_2 / A_1 bestimmt ist.

Der Abstand aufeinander folgender Wellengipfel π / a_1 ist als Mittelzahl der Abstände zwischen den Gipfeln der experimentellen Curve zu bestimmen, und das Dämpfungsverhältniss so festzustellen, dass die theoretischen Maxima und Minima sich den experimentellen möglichst nahe anschliessen.

Führt man den Vergleich aus, so wird man zu dem Resultate gelangen, dass der einfallende Wellenzug folgende Parameter gehabt hat:

Die Wellenlänge $\lambda = 7{,}6$ m, das Dämpfungsverhältniss $D = 0{,}7$ und $A_2 / A_1 = 0{,}65$.

Mit diesen Constanten sind die Maxima und Minima der theoretischen Curve Fig. 3 als von kleinen Kreisen umgebene Punkte dargestellt.

Die gestrichelte Curve zeigt den Verlauf der ganzen theoretischen Curve in diesem Falle; sie windet sich, wie man sieht, nicht ganz regelmässig zwischen ihren höchsten und niedrigsten Punkten.

Die punktirte Curve gibt das Potential in jedem Punkte an gerade in dem Augenblick, wo I''' ankommt, und die Gleichung derselben erhält man, wenn man in den Ausdruck für I $t = x / v$ setzt, also:

$$I''_{t = \frac{x}{v}} = A_1 \, e^{-2 a_1 x} \sin 2 a_1 x,$$

was geometrisch eine Wellenlinie von derselben Form wie die des einfallenden Wellenzuges gibt, nur sind alle Abscissen auf die halben Werthe zusammengedrückt.

Digitized by Google

Die Figur lässt ersehen, wie sich das Potential in einem Punkte P verändert. Von dem Werthe zur Zeit $t = p / v$, welcher durch die $x = p$ entsprechende Ordinate der punktirten Curve vertreten wird, bewegt sich das Potential gegen die gestrichelte Curve. Von hier ab sinkt dann wieder der numerische Werth des Potentials und bewegt sich auf die entgegengesetzte Seite der X-Axe hinüber, wie bei der Discussion Art 23 angegeben werde.

Bei dem ersten Wellenthale der theoretischen Curve bemerkt man einen Discontinuitätspunkt. Das Potential in Punkten mit kleineren Abcissen als bei diesem beginnt um die Zeit $t = x / v$ von seinem anfänglichen Werth zu steigen; die Potentiale in Punkten unmittelbar ausserhalb desselben sinken, so dass kein Maximums- oder Minimumswerth erreicht wird, bis das Potential unter die X-Axe zu Werthen gesunken ist, welche dem kleinen gestrichelten Curvenzweig entsprechen.

Da man bei der experimentellen Untersuchung mit dem Mikrometer nur Zahlwerthe misst, so müsste man, um das experimentelle Resultat mit dem theoretischen zu vergleichen, alles was unter der X-Axe liegt, über dieselbe aufwärts biegen; die theoretische Untersuchung reicht indess nicht in die Wellenthäler hinab, davon wird sie durch die gerade Linie, welche $V''_{\max}$ vertritt, abgeschnitten.

27. Eine theoretische Untersuchung des Falles, wo die Leitung bei E geschlossen war, muss mit der vorhergehenden ganz analoge und entsprechende Resultate geben.

Man braucht nur $A_2 = -A_1$ einzuführen, wodurch: $V''_{\max} = -V''_{\max}$ (vgl. Art. 25, Schluss).

Indem man $A_2 = -A_1$ setzt, wird somit angenommen, dass die Wellenzüge der Hauptleitung keinen beträchtlichen Verlust an Energie erleiden, indem sie um Ecken biegen, was auch experimentell bestätigt wird, wenn man die Höhe der fortschreitenden Welle in zwei aufeinanderfolgenden geradlinigen Minima misst und dabei die Leitung in der Zwischenpartie eine scharfe Biegung hat.

In Uebereinstimmung mit den Versuchen gibt ferner die Theorie bei geschlossener Leitung gerade Linien an Stellen der Minima, ausgenommen bei E, wo bei symetrischer Aufstellung des primären Leiters das Potential absolut 0 ist.

Digitized by Google

Man kann das Verhältniss verändern, wenn man den Abstand des einen Plattenpaares (die primäre Platte mit dazu gehörender Collectorplatte) grösser macht als den des zweiten. Dadurch erzielt man einen kräftigeren Wellenzug in der einen Hauptleitung, als in der zweiten. was sich bei Messungen im Punkt E augenblicklich kundgibt, indem man durch das Telephon Funken bis auf ca. 0,5 Mikron hinab nachweisen kann.

Die Uebereinstimmung der Versuche mit der Theorie bei den im Vorhergehenden behandelten Untersuchungen ist demnach befriedigend.

Die in der Fig. 3 am meisten hervortretenden Abweichungen, sowie der Umstand bei der Fig. 4, dass der erste Wellenberg viel zu niedrig ist, können nicht directen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden; ausserdem lassen sie sich qualitativ ganz einfach durch das Eingreifen solcher Verhältnisse erklären, die in die mathematische Behandlung nicht aufgenommen werden konnten.

Die Theorie bezieht sich auf die Potentiale der Hauptleitung selber, während die Experimente die Potentiale derjenigen Mikrometerkugel betreffen. die durch einen 3 cm langen, sehr dünnen Neusilberdraht damit in Verbindung steht, und es ergibt sich aus der Uebereinstimmung, wie merkwürdig schnell das Potential der kleinen Polkugel den gewaltsamen Potential veränderungen der Hauptleitung hat folgen können.

Beispielsweise wollen wir das Verhältniss etwas näher betrachten, wodurch die oben erwähnte Anomalie bei der Fig. 4 wahrscheinlich bewirkt wird.

Graphisch lässt sich das Verhältniss leicht aus Fig. 5 ersehen. E ist die Löthstelle der beiden Hauptleitungen; auf der linken Seite derselben ist der durch die eine Hauptleitung kommende Wellenzug dargestellt, auf der rechten Seite ist der durch die zweite Hauptleitung kommende punktirt.

Der Zustand entspricht der Zeit $t = o$. In dem Punkt P hat man den Gipfel des ersten Wellenberges der stehenden Schwingungen und das Maximum tritt um eine halbe Schwingungsdauer nach dem verzeichneten Zustand ein.

Demnach erhält die kleine Mikrometerkugel anfangs ein grosses positives Potential, um sodann nach etwas über eine hundertmilliontel Secunde ein noch niedrigeres negatives an-

Digitized by Google

zunehmen. Dass das Maximum proportional mit dem für die Hauptleitung theoretisch berechneten Resultat eintreten soll, ist somit nicht zu erwarten.

Hat man die Ursache dieser Unregelmässigkeiten erst erkannt, wird man sie wohl bei künftigen Versuchen vermeiden können.

28. Wir fanden bei dem Art. 26 angestellten Vergleich $A_2/A_1 = 0{,}65$.

Es ist jedoch nicht sicher, dass man von dieser Zahl auf die Grösse des Reflexionsverlustes bei E direct schliessen kann.

Ein Ausstrahlungsverlust ist wohl wahrscheinlich; der Umstand aber, dass der Messapparat (Gleitcontact und Mikrometerkugel) eine beträchtliche Capacität hat, kann auch hier das Resultat beeinflussen, wenn auch nicht gerade so, wie bei geschlossener Leitung erwähnt wurde.

Lässt man die Betrachtungsweise gelten, dass eine kupferne Leitung bei schnellen periodischen Strömen sich als eine röhrenförmige Anordnung von elementaren Leitungsfibern ansehen lässt, so muss man sich *eine frei endende Leitung zunächst als eine Menge von Metallschlingen vorstellen, wo die Wellenzüge gleichzeitig durch die beiden Zweige fortschreiten, um die Ecke biegen und dann interferiren.*

Weil nun, wie Art. 27 erwähnt, der Energieverlust eines Wellenzuges, welcher um eine Ecke biegt, jedenfalls sehr klein ist, so ist es nicht wahrscheinlich, dass der Werth $A_2/A_1 = 0{,}65$ seinen wesentlichen Grund in der Ausstrahlung hat.

Wie schon oben bemerkt, sind indess andere Umstände vorhanden, welche darauf deuten, dass die Intensität des reflectirten Wellenzuges nur ein Bruchtheil der des einfallenden werden kann.

Zur Erläuterung wollen wir sogar annehmen, dass von einem Punkte P an dem 2 mm starken Kupferdraht, welcher die Hauptleitung bildet, ein besonderer dünner Metalldraht von — sagen wir — unbegrenzter Länge geradlinig ausgeht, dann verliert ganz sicher der fortschreitende Wellenzug längs der Hauptleitung durch die Nebenleitung bei P an Energie, sodass der von E rückkehrende Zug, wenn er z. B. durch einen Punkt O (Fig. 6) hindurchgeht, mit dem einfallenden sehr annähernd übereinstimmt, nur mit kleinerer Intensität. Das

Digitized by Google

Verhältniss zwischen der reflectirten und der einfallenden Welle hält sich gewiss fast unverändert, abgesehen von der Länge *PE*. jedenfalls solange sich diese über einem gewissen passenden Werth hält.

So einfach wie bei dem eben Vorausgesetzten ist das Verhältniss nicht bei den Versuchsreihen. Viel spricht indessdafür, dass diejenige Polkugel, die mit der Hauptleitung in Verbindung steht, durch ihre Capacität sowie durch den gewissen bedeutenden Verschiebungsstrom zu der sehr nahe liegenden zweiten Polkugel ein Verhältniss herstellt, welches dem oben hypothetisch erwähnten zum Theil ähnlich ist.

Dass man bei diesem bei *E* stattfindenden Verlust nicht einem ähnlichen Phänomen gegenübersteht, wie wenn ein stark geladener Leiter durch Spitzen und Rauhigkeiten seine Electricität an die Luft abgibt, ist besonders untersucht worden.

Das Verhältniss A_2/A_1 wurde sehr genau dasselbe gefunden, mochte die Hauptleitung in einer wohl abgerundeten Zinnkugel oder in einer scharfen Stahlspitze enden.

Ich werde später vollständigere Untersuchungen in Bezug auf die Reflexion ausführen, um gewisse wichtige Fragen dadurch klar zu machen.

Anhang.

Resultate, bei Wiederholung der Versuche der Hrn. Sarasin und de la Rive.

Ich erlaube mir vorläufig einige neue Resultate mitzutheilen, die durch Wiederholung der Versuche der Hrn. Sarasin und de la Rive mit Hülfe eines secundären Rahmens mit Telephon (vgl. Art. 2) erlangt sind.

Die Anordnung war ungefähr dieselbe wie ad Fig. 1 beschriebene und stimmt also bis auf meinen secundären Leiter im Wesentlichen mit der der genannten Physiker überein.

Bei dem Wagen *W* ist die Veränderung eingetreten, dass das Mikrometer *M* entfernt und an seiner Stelle ein secundärer Rahmen an dem verticalen Brett befestigt ist.

Die Hauptleitungen werden durch Löcher im Holzgestelle des Wagens geführt, sodass der Abstand von dem secundären Rahmen zu den Drähten immer unverändert bleibt.

Digitized by Google

Der benutzte secundäre Rahmen stimmt in Schwingungsdauer und Dämpfungsverhältniss mit einem gewöhnlichen secundären Rahmen von ähnlichen Dimensionen beinahe überein. (Art. 2.)

Man darf annehmen, das seine Dämpfungsverhältnisse um nicht viel mehr als 50 Proc. und seine Schwingungsdauer um nicht über 5 Proc. bei den vorgenommenen Anordnungen verändert werden. Diese Behauptung stützt sich unter anderem auf einen von Dr. V. Bjerknes mittels seiner bekannten Resonnanzkörbe ausgeführten Versuch.

Die Beobachtungen können bei einem solchen secundären Rahmen mit Telephon leicht so ausgeführt werden, dass die *einzelnen* brauchbaren „Knotenbestimmungen" nur um 1 bis 2 Proc. der Wellenlänge verschieden sind, und die Messungen sind somit weit sicherer als bei den entsprechenden Wellenlängebestimmungen des primären Leiters (Art. 15).

Nach einer Reihe von Versuchen, bei denen die Schwingungsdauer der verschiedenen primären Leiter zwischen 40 Proc. über und unter der Schwingungsdauer des unveränderlichen secundären Leiters variirte, können die Resultate in folgendem Satze zusammengefasst werden:

Wenn die Schwingungsdauer des primären Leiters grösser als die des secundären ist, so nimmt der Abstand zwischen den aufeinanderfolgenden „Knoten" — von dem freien Ende der Leitung gerechnet — immer ab und nähert sich einer gewissen Grenze, die praktisch genommen erreicht wird, nachdem man durch den dritten „Knoten" hindurch gegangen ist.

Wenn die Schwingungsdauer des primären Leiters kürzer als die des secundären innerhalb des obenerwähnten Intervalls ist, so wächst der Abstand zwischen den „Knoten" immer, bis sie eine Maximalgrenze erreichen, die mit der soeben erwähnten Minimalgrenze zusammenfällt.

Der Abstand zwischen dem ersten und zweiten „Knoten" variirte unter den obenerwähnten Umständen um ca. $4^1/_2$ Proc. zu beiden Seiten des Grenzwerthes oder im Ganzen ca. 30 cm, da der Grenzabstand immer 3,52 m war.

Durch die Benutzung eines primären Leiters, dessen Schwingungsdauer mittels besonderer Experimente bestimmt und dem Grenzenwerthe der secundären Schwingungsdauer

Digitized by Google

fast ganz ähnlich befunden war, wurden unveränderliche Abstände bis zum Grenzabstande gefunden.

Alle Verhältnisse blieben unverändert, wenn an die freien Enden der Hauptleitung zwei gleich lange Drahtstücke in directer Verlängerung angelöthet wurden, nur verschoben sich alle Knoten gegen die freien Enden um eine der Länge der angelötheten Stücke entsprechende Strecke.

Dagegen näherten sich die Knoten immer schneller der Aequidistanz, wenn man an den freien Enden E Metallplatten von immer grösseren Dimensionen befestigte.

In einer späteren Abhandlung werde ich die hier berührten Phänomene ausführlicher sowohl experimentell als mathematisch behandeln.

Kristiania, Ende September 1892.

Digitized by Google

III. *Bestimmung von Dielectricitätsconstanten mittels des Differentialinductors;* *von Oskar Werner.*

(Auszug des Herrn Verfassers aus seiner Marburger Inaug.-Dissert.)

Hr. Prof. Elsas hat in diesen Annalen eine Methode veröffentlicht, Dielectricitätsconstanten mit Hülfe des von ihm construirten Differentialinductors zu bestimmen.[1]) Auf seine Anregung habe ich eine Anzahl Messungen nach dieser Methode im mathematisch-physikalischen Institute der Universität Marburg ausgeführt. Ausserdem habe ich noch eine andere Art der Bestimmung von Dielectricitätsconstanten mittels des Differentialinductors angewandt, die Hr. Elsas als Analogon der im 42. Bande beschriebenen Methode zur Bestimmung von kleinen Widerständen angegeben hat.[2])

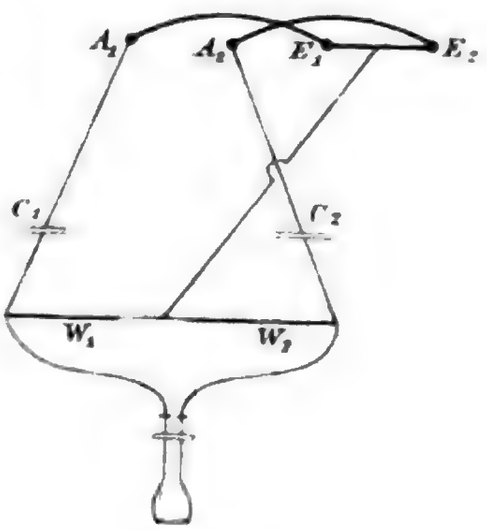


Fig. 1.

A_1 und E_1 in Fig. 1 sollen Anfang und Ende des einen Drahtes, A_2 und E_2 Anfang und Ende des zweiten Drahtes vom Differentialinductor bezeichnen.

E_1 und E_2 werden verbunden. In die beiden Stromkreise wird je ein Condensator und ein Rheostat und zwischen beide je ein Ende des Telephondrahtes geschaltet, sodass letzterer von den sich in ihn verzweigenden Theilen der beiden Inductionsströme im entgegengesetzten Sinne durchlaufen wird (Fig. 1). Diese Schaltung entspricht der „Kirchhoff'schen Nebenschlussschaltung" zur Widerstandsmessung.

Besitzen die beiden Condensatoren C_1 und C_2 gleiche Capacität und sind die beiden Widerstände W_1 und W_2 gleich,

1) A. Elsas, Wied. Ann. **44.** p. 654. 1891.
2) A. Elsas, Wied. Ann. **42.** p. 173. 1891.

Digitized by Google

so sind die Verhältnisse in beiden Stromkreisen dieselben; die durch das Telephon gehenden Ströme sind gleich und entgegengesetzt gerichtet, sodass ihre Wirkungen auf den Magnet desselben sich aufheben.

Wird in einem der beiden Stromkreise die Capacität des Condensators und der Widerstand des Rheostaten in umgekehrtem Verhältnisse verändert, sodass die Capacität n mal kleiner, der Widerstand n mal grösser wird, dann bleibt die Stromverzweigung unverändert, und es tritt kein Geräusch im Telephon auf.

Bezeichnet man also mit C_1 und C_2 die Capacitäten der Condensatoren, so schweigt das Telephon, wenn folgende Proportion stattfindet:

$$C_1 : C_2 = W_2 : W_1.$$

Als den einen Condensator schaltet man den zur Flüssigkeitsaufnahme bestimmten Condensator ein, als anderen einen constanten Condensator. Dann bestimmt man das Verhältniss der Capacitäten für die beiden Fälle, dass Luft und dass eine Flüssigkeit mit der D.-C. D dielectrische Zwischenschicht bei ersterem ist. Ist seine Capacität im ersten Falle $= C_1$, so ist sie im zweiten $= D \,.\, C_1$; die Capacität des constanten Condensators sei $= C_2$; dann erhalten wir die Gleichungen:

$$\begin{aligned} C_1 : C_2 &= W_2' : W_1' \\ D \,.\, C_1 : C_2 &= W_2'' : W_1'' \\ D &= \frac{W_2' \;\; W_2''}{W_1'' \;\; W_2'} \,. \end{aligned}$$

Die Abgleichung mittels der Widerstände erfolgte derart, dass der eine Vergleichswiderstand über das thatsächliche Tonminimum hinaus verändert wurde, bis das Telephon wieder einen deutlichen Ton gab, und dann nach der entgegengesetzten Richtung wieder derjenige Widerstand bestimmt wurde, bei dem der Ton mit derselben Stärke und Klangfarbe erschien; das Mittel aus beiden Werthen wurde als der dem Minimum entsprechende Werth angenommen. Als Vergleichswiderstände wurden Siemens'sche Rheostaten benutzt.

Bevor mit Hülfe der Methoden Bestimmungen ausgeführt wurden, wurde eine Reihe von Messungen vorgenommen, die den Zweck hatten:

Digitized by Google

1. das Verhalten des Differentialinductors bei diesen Schaltungsweisen zu prüfen;

2. den Bereich zu prüfen, in dem die Proportionalität von Plattenentfernung und reciprokem Werthe der Capacität für den Kohlrausch'schen Condensator angenommen werden kann;

3. die beiden zur Bestimmung von Flüssigkeitsconstanten angewandten Methoden zu vergleichen.

Zur Prüfung des Differentialinductors wurden zwei Kohlrausch'sche Condensatoren mittels der Differentialschaltung gegen einander abgeglichen und dann vertauscht, um festzustellen, ob die Abgleichung jetzt noch richtig war. Dies war nicht der Fall, es trat im Telephon ein Ton auf; derselbe konnte weder durch Zuschalten von Widerstand noch von Windungen zu einer der beiden Spiralen zum Verschwinden gebracht werden, sondern nur durch Veränderung der Plattenentfernung eines der beiden Condensatoren.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass sich das innere Ende einer Inductionsspirale wegen der Spannungserscheinungen an geöffneten Spiralen dem äusseren Ende nicht genau gleich verhält.

Zur genaueren Untersuchung wurde nach hergestellter Abgleichung die bewegliche Platte des einen Condensators von einer bestimmten Anfangsstellung aus um gemessene Strecken verschoben und jedesmal die entsprechende Veränderung der Plattenentfernung des anderen Condensators durch eine neue Einstellung bestimmt. Dann wurden die Condensatoren vertauscht und die Messungen wiederholt.

Die beiden Condensatoren hatten Platten von genau gleichem Durchmesser, besassen also bei gleicher Plattenentfernung gleiche Capacität; eine Aenderung dieser Entfernung bei dem einen Condensator liess dieselbe Aenderung für den anderen erwarten.

In Wirklichkeit waren aber bei der ersten Messungsreihe die durch die Einstellung erhaltenen Plattenverschiebungen des einen Condensators kleiner, als die direct gemessenen des anderen, bei der zweiten Messungsreihe war das Umgekehrte der Fall; da die Abweichungen nach beiden Seiten ungefähr gleich gross waren, gab das Mittel der durch die Einstellung

Digitized by Google

bestimmten Werthe sehr nahe den direct gemessenen Werth der Verschiebung.

In Tabelle I bedeuten S und S_1 die Ablesungen für die Stellung der beweglichen Condensatorplatte. Die Ablesungen werden bei vergrössertem Plattenabstand kleiner. Die Ablesungen S beziehen sich also auf die ursprüngliche Stellung des Condensators, die Ablesungen S_1 auf den vergrösserten Plattenabstand desselben. Die Differenz $S - S_1$ gibt die Aenderungen des Abstandes an; die Spalte M enthält den Mittelwerth derselben. Die beiden durch Vertauschung der Condensatoren erhaltenen Messungsreihen sind durch eine Horizontallinie getrennt. Ueber der Tabelle ist die direct gemessene Verschiebung d notirt. Die Zahlen bedeuten Millimeter.

Tabelle I.

d = 2,55 mm				d = 2,32 mm				d = 1,90 mm				d = 1,02 mm		
S	S_1	$S-S_1$	M	S	S_1	$S-S_1$	M	S	S_1	$S-S_1$	M	S	S_1	$S-S_1$
9,800	7,268	2,532		9,796	7,513	2,283		9,975	8,097	1,878		9,977	8,958	1,019
9,794	7,301	2,493		9,796	7,512	2,284		9,976	8,096	1,880		9,980	8,958	1,022
9,795	7,290	2,505		9,798	7,504	2,294		9,976	8,981	1,885		9,980	8,662	1,018
			2,505				2,326				1,906			
9,802	7,190	2,612		9,794	7,420	2,374		9,975	8,044	1,931		9,975	8,944	1,031
9,787	7,140	2,647		9,796	7,433	2,363		9,976	8,046	1,930		9,976	8,948	1,028
9,796	7,198	2,598		9,796	7,438	2,358		9,976	8,044	1,932		9,980	8,958	1,022

Hieraus folgt, dass die Verschiebung des Kohlrausch'schen Condensators, die bei vollständiger Gleichheit der Stromkreise auftreten würde, dadurch erhalten wird, dass man die Messung nach Vertauschung der Condensatoren wiederholt und aus den beiden gefundenen Werthen das Mittel nimmt. Dies muss im allgemeinen geschehen, wenn man die Capacität zweier Condensatoren vergleicht, indem man dieselben nach einander zu einem constanten Condensator in dem einen Stromkreise hinzuschaltet und die entsprechenden Verschiebungen des Vergleichscondensators misst.

Bleibt bei den Messungen der eine Differentialzweig ungeändert, wie dies bei der Untersuchung fester Körper der Fall ist, so ist dagegen eine Vertauschung der Condensatoren nicht erforderlich, denn man hat jedesmal dieselbe Abweichung vom Mittelwerthe.

Digitized by Google

Für die Vergleichung der Capacität beliebiger Condensatoren erreicht man denselben Vortheil, indem man sie zu dem Messcondensator hinzuschaltet, den constanten Condensator im anderen Zweige ungeändert lässt und die jedesmalige Verschiebung des Messcondensators bestimmt.

Ferner wurde der Bereich, in dem die Capacität der Plattenentfernung nmgekehrt proportional gesetzt werden kann, für den Kohlrausch'schen Condensator experimentell geprüft. Dieser wurde gegen einen constanten Condensator im anderen Differentialzweige abgeglichen; dann wurden zu dem letzteren zwei andere constante Condensatoren erst einzeln, hierauf beide hintereinander hinzugeschaltet und die entsprechenden Verschiebungen des Kohlrausch'schen Condensators gemessen.

Die Tabelle II gibt ähnlich wie Tabelle I die Ablesungen und Verschiebungen dieses Condensators an, indem der im anderen Stromzweige hinzugeschaltete Condensator über der Tabelle notirt ist.

Tabelle II.

Cond. I				Cond. II				Cond. I u. II hintereinander.			
S	S_1	S-S_1	M	S	S_1	S-S_1	M	S	S_1	S-S_1	M
8,957	8,029	0,928		8,957	7,540	1,417		8,957	6,628	2,329	
8,956	8,028	0,928		8,956	7,529	1,427		8,956	6,628	2,328	
8,955	8,028	0,927		8,955	7,527	1,428		8,955	6,600	2,355	
			0,916				1,402				2,311
8,957	8,052	0,905		8,957	7,575	1,382		8,957	6,674	2,283	
8,956	8,045	0,911		8,956	7,569	1,387		8,956	6,673	2,283	
8,954	8,058	0,896		8,954	7,581	1,373		8,954	6,667	2,287	

Der Werth 0,916 + 1,402 = 2,318 stimmt mit dem Werthe 2.311 so genau überein, das die Gültigkeit der Proportionalität innerhalb dieser Grenzen angenommen werden kann, d. h. bis zu einer Plattenentfernung von ungefähr 2,5 mm, da der ursprüngliche Plattenabstand a etwa 0,2 mm beträgt; alle späteren Messungen liegen in diesem Bereiche.

Zum Vergleiche der beiden für die Bestimmung von Flüssigkeitsconstanten angewandten Schaltungsweisen wurde mittelst jeder das Verhältniss zweier Luftcondensatoren ermittelt. Zunächst wurden die beiden Kohlrausch'schen Con-

Digitized by Google

densatoren bei gleichem Plattenabstand a abgeglichen; dann wurde die Plattenentfernung des einen mittels Glasplättchen zu $a + d$ und $a + d_1$ vergrössert und das Verhältniss d_1 / d nach beiden Methoden gemessen. Nach der Differentialmethode ergab es sich direct als das Verhältniss der Verschiebungen des anderen Condensators. Nach der anderen Methode fand man durch das Verhältniss der Wiederstände die beiden Verhältnisse $(a + d) / a$ und $(a + d_1) / a$ und hieraus d / d.

Tabelle III.

A.

d				d_1			
S	S_1	S-S_1	M	S	S_1	S-S_1	M
9,859	9,140	0,719		9,874	8,836	1,038	
9,865	9,143	0,722	0,720	9,868	8,827	1,041	1,040
9,864	9,144	0,720		9,875	8,833	1,042	

$$d / d = \frac{1{,}04}{0{,}72} = 1{,}44.$$

B.

a_1 / a_2	W_1 / W_2	M
$\frac{a + d}{a}$	$\frac{300}{67{,}5} = 4{,}44$	4,44
	$\frac{200}{45} = 4{,}44$	
	$\frac{100}{22{,}5} = 4{,}44$	
$\frac{a + d_1}{a}$	$\frac{300}{51} = 5{,}88$	5,88
	$\frac{200}{34} = 5{,}88$	
	$\frac{100}{17} = 5{,}88$	

$(a + d) / a = 4{,}44$ $\quad$ $(a + d_1) / a = 5{,}88$

$d / a = 3{,}44$ $\quad$ $d_1 / a = 4{,}88$

$$d / d_1 = \frac{4{,}88}{3{,}45} = 1{,}42.$$

Digitized by Google

Die beiden Werthe stimmen zwar nicht völlig überein, man muss aber bedenken, dass die Anwendung der zweiten Schaltungsweise die gesuchte Grösse erst auf Umwegen ergibt. Die Abweichungen vom Mittelwerthe betragen nicht ganz 0,7%.

Im allgemeinen kommt man aber (Hrn. Palaz entgegen) zu dem Resultat, dass bei dieser Methode auch bifilar gewickelte Vergleichswiderstände benutzt werden können.

Nun wurde nach beiden Methoden eine Anzahl von Dielectricitätsconstanten gut isolirender Substanzen gemessen, und schliesslich wurde versucht, dieselben für einige unvollkommene Isolatoren zu bestimmen.

Von diesen Messungen gebe ich nur die Mittelwerthe an.

A. Messungen nach der Differentialmethode.

1. Feste Körper.

Von festen Körpern wurden untersucht: Paraffin, Hartgummi, Spiegelglas.

Die Substanzen wurden in Form von möglichst planparallelen Platten angewandt, die hinreichend grösser als die Condensatorplatten waren und zwischen letztere mittels eines Stativs gebracht wurden, an dem sie durch einen Seidenfaden aufgehängt waren.

In den einen Differentialzweig wurde ein constanter Condensator geschaltet und durch den Verschiebungscondensator im anderen Zweige abgeglichen, während sich die dielectrische Substanz von der Dicke d zwischen den Platten des letzteren befand: Stellung S der beweglichen Platte; dann wurde die dielectrische Substanz entfernt und die Abgleichung von neuem hergestellt: Stellung S_1 der beweglichen Platte; $S_1 - S = x$ gibt die Verschiebung der beweglichen Platte an, und die D.-C. der betreffenden Substanz folgt aus der Gleichung $D = d/(d-x)$.

Die Dicke der untersuchten Platten wurde aus Messungen an einem Netzwerke von möglichst vielen Punkten als Mittelwerth abgeleitet.[1])

1) Vgl. Boltzmann, Wien. Sitzungsber. **67.** 1873.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Substanz	d	x	D	Werthe anderer Beobachter	
Paraffin	3,431 2,639 3,288	1,912 1,469 1,826	2,254	Boltzmann Hopkinson Winkelmann Donle	2,32 2,29 2,13 u. 2,21 2,309
Hartgummi	3,075	2,060	3,030	Boltzmann Winkelmann Thomson Lecher	3,15 u. 3,48 2,72 1,9 u. 2,1 2,64—3,01
Spiegelglas	a) 1,211	1,040	7,082	Romich u. Nowak Hopkinson Winkelmann Donle	7,5 6,57—10,1 6,46 6,589—7,209
	b) 6,986	6,088	7,780	Thomson Lecher	2,7 4,64—7,31

II. Flüssigkeiten.

Von Flüssigkeiten wurden unsersucht: Petroleum, Petroleumäther, Terpentinöl, Xylol, Toluol.

x_1 bedeutet die Entfernung der Platten, bei welcher der Verschiebungscondensator den leeren d. h. den Luft enthaltenden Flüssigkeitscondensator ersetzt; x_2 gibt die Entfernung der Platten an, bei der die Capacität des Verschiebungscondensators der Capacität des gefüllten Flüssigkeitscondensators gleich ist. Der Quotient x_1/x_2 ergibt die Dielectricitätsconstante D der Flüssigkeit.

Tabelle V.

Substanz	x_1	x_2	D	Werthe anderer Beobachter	
Petroleum	0,965	0,479	2,015	Hopkinson Cohn u. Arons Palaz Winkelmann Lecher	2,10 2,04 2,090—2,195 2,14 2,35 u. 2,42
Petroleumäth.	0,965	0,543	1,779	—	—
Terpentinöl	0,919	0,402	2,286	Winkelmann Tomaszewski	2,22 2,258—2,271
Xylol	0,945	0,419	2,256	Cohn u. Arons Tomaszewski Tereschin Hopkinson	2,36 u. 2,37 2,383 2,35 2,39
Toluol	0,954	0,414	2,304	Palaz Tomaszewski Hopkinson	2,365 3,303 2,42—2,365

Digitized by Google

B. Messungen nach der Nebenschlussmethode.

Nach dieser Methode sind nur Dielectricitätsconstanten von Flüssigkeiten bestimmt worden. Ausser den unter A genannten Flüssigkeiten wurde noch Ricinusöl untersucht.

W_1 / W_2 gibt das Verhältniss der Widerstände bei der Abgleichung und somit das umgekehrte Verhältniss der zugehörigen Condensatorcapacitäten an; in den ersten Stromkreis (zu W_1) war immer ein constanter Condensator geschaltet, in den zweiten (zu W_2) der Flüssigkeitscondensator. Wenn dieser leer war, sind die Widerstandsbezeichnungen mit einfachem Index, wenn er gefüllt war, mit doppeltem Index versehen worden. $W_1'' / W_2'' : W_1' / W_2'$ gibt die Dielectricitätsconstante D der Flüssigkeit.

Substanz	W_1' / W_2'	W_1'' / W_2''	D	Werth nach A.
Petroleum	0,2464	0,4958	2,012	2,015
Petroleumäther	1,000	1,777	1,777	1,779
Terpentinöl	0,247	0,557	2,255	2,286
Xylol	0,250	0,557	2,228	2,256
Toluol	0,2469	0,5622	2,277	2,304
Ricinusöl	0,592	2,582	4,361	(Palaz: 4,61)

Schliesslich wurde versucht, ob sich die von den Hrn. Cohn und Arons [1]), Tereschin [2]), Winkelmann [3]) Donle [4]) bei schlecht isolirenden Substanzen gemessene Grösse, die von ihnen als Dielectricitätsconstante angesprochen worden ist, mit Hülfe dieser Methode feststellen lässt. Die Untersuchung erstreckte sich hauptsächlich auf Alkohol.

Die Bestimmung für Alkohol wurde nach der Differentialschaltung zunächst in derselben Weise versucht wie die Messung für die unter A behandelten Flüssigkeiten. Indessen veränderte sich die Einstellung des Kohlrausch'schen Condensators überhaupt nicht, wenn zum constanten Con-

1) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **28.** p. 454. 1886; **33.** p. 13. 1888. Cohn, Wied. Ann. **38.** p. 42. 1889.

2) Tereschin, Wied. Ann. **36.** p. 792. 1889.

3) Winkelmann, Wied. Ann. **37.** p. 161. 1889.

4) Donle, Wied. Ann. **40.** p. 307. 1890.

Digitized by Google

densator im anderen Differentialzweige der mit Alkohol gefüllte Flüssigkeitscondensator[1]) hinzugeschaltet wurde. Dasselbe war der Fall für einen ähnlich construirten Flüssigkeitscondensator mit grösseren Cylindern. Durch zahlreiche Wiederholungen des Versuchs wurde dies genau festgestellt.

Dem ersten Flüssigkeitscondensator entsprach bei Luftfüllung eine Verschiebung des Kohlrausch'schen Condensators um ungefähr 1 mm, dem anderen eine solche um ungefähr 1,5 mm; nahm man den Cohn'schen Werth für die Dielectricitätsconstante von Alkohol (annähernd = 25) als richtig an, so mussten die mit Alkohol gefüllten Condensatoren Verschiebungen von 0,04 mm und 0,06 mm hervorrufen; diese Verschiebungen hätten bemerkbar sein müssen, wenn die dielectrische Wirkung des Alkohol nicht durch electrische Ueberleitung der Electricität verdeckt worden wäre.

Es wurde nun versucht, durch verschiedene Abänderungen an den für die Flüssigkeitsaufnahme bestimmten Condensator ein anderes Resultat zu erreichen.

Zunächst wurde die Flüssigkeit von der einen metallischen Condensatorwand durch eine isolirende Schicht getrennt. Der innere Messingcylinder des Flüssigkeitscondensators wurde in ein etwas grösseres Becherglas gestellt, das aussen mit Stanniol bis zur Höhe des Cylinders belegt war. Diesem Condensator entsprach eine Plattenverschiebung des Kohlrausch'schen Condensators um 1,509 mm; nach Einfüllung von Alkohol war dieselbe = 0,059 mm. Nun befand sich aber zwischen den Metallbelägen ausser der Flüssigkeitsschicht noch die Glasschicht. Um den Antheil zu bestimmen, welcher der Glasschicht an der Plattenverschiebung zukam, wurde erstens verdünnte Schwefelsäure, die als Leiter betrachtet werden konnte, statt des Alkohols eingefüllt und die Messung ausgeführt; zweitens wurde der Messingcylinder ganz weggenommen, die Innenwand des Glases entsprechend dem äusseren Belage mit Stanniol belegt und für diesen Condensator die Plattenverschiebung des Kohlrausch'schen Condensators bestimmt. In beiden Fällen wurde der obige Werth von 0,059 mm mit geringen im Bereiche der Beobachtungsfehler liegenden Abweichungen gefunden. Alkohol verhielt sich demnach wieder wie ein guter Leiter.

1) Doppelcylinder aus Messing.

Digitized by Google

Hierauf wurde die Flüssigkeit von beiden Condensatorwänden durch Glasschichten geschieden. Zwei mit kleinem Spielraum in einander passende Bechergläser wurden, das kleinere innen, das grössere aussen, bis zu derselben Höhe mit Stanniol belegt und zu einem Condensator zusammengesetzt. Folgende kleine Tabelle gibt die Mittelwerthe der Verschiebungen an, die bei zwei Zusammensetzungen des Condensators erhalten wurden. Ueber der Tabelle ist notirt, womit dieser ausgefüllt war.

Luft	Alkohol	verdünnte Schwefelsäure
1,342	0,106	0,103
1,028	0,103	0,101

Hiernach verhielten sich also nicht nur zwei gleichdicke Schichten Alkohol und verdünnte Schwefelsäure gleich, sondern auch verschieden dicke Schichten. Die erhaltene Verschiebung ist demnach vollständig auf Rechnung der beiden Glasschichten zu setzen, und die dielectrische Wirkung des Alkohols wird auch hier vollständig durch seine Leitung verdeckt.

Es wurde noch ein ähnlicher Condensator wie der eben beschriebene construirt mit grösserem Hohlraum und kleinerer Oberfläche der Metallbeläge. Zugleich war das kleinere Glas fest in das grössere gekittet, sodass Quecksilber in den Zwischenraum eingefüllt werden konnte.

Folgende mittlere Plattenverschiebungen des Kohlrausch'schen Condensators wurden für diesen Condensator erhalten:

Luft	Alkohol	verdünnte Schwefelsäure	Quecksilber
3,675	0,410	0,402	0,415

Alkohol verhält sich somit bei dieser Art der Untersuchung unzweifelhaft wie ein guter Leiter.

Da Hr. Winkelmann mit seiner ähnlichen Methode einen Werth für die Dielectricitätsconstante des Alkohols gefunden hat, so wurde versucht eine Einrichtung zu treffen, die der seinigen möglichst entsprach.

A_1 wurde an Erde abgeleitet, E_1 mit A_2 verbunden und der Strom von E_2 zwischen zwei Condensatoren verzweigt, deren andere Platten durch ein Telephon verbunden wurden. (Fig. 2.) Besassen diese beiden Platten gleiche Capacitäten, so schwieg das Telephon.

Auf die eine Seite wurde nun der Vergleichscondensator, auf die andere Seite ein unveränderlicher Condensator geschaltet und abgeglichen. Hierauf wurden zum constanten Condensator die verschiedenen Flüssigkeitscondensatoren, einmal mit Alkohol dann mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, hinzugeschaltet und die entsprechenden Aenderungen der Plattenentfernung vom Kohlrausch'schen Condensator gemessen. Auch auf diese Weise zeigte sick kein Unterschied in dem Verhalten von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure.

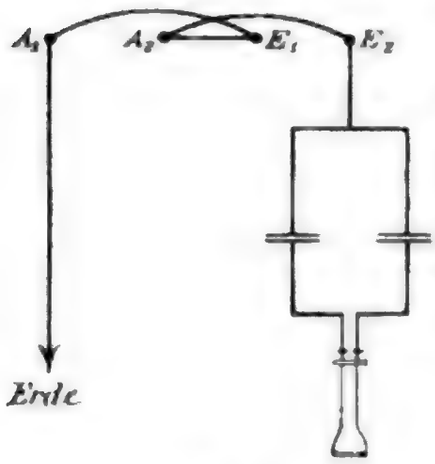


Fig. 2.

Um dem Winkelmann'schen Verfahren noch näher zu kommen, wurde schliesslich ein Condensator zur Aufnahme von Flüssigkeiten construirt, dessen Beläge gleiche Grösse hatten wie die Plattenflächen des Vergleichscondensators.

Von zwei Spiegeln wurde der Quecksilberbelag bis auf kreisförmige Flächen von jener Grösse entfernt. Der grössere dieser beiden Spiegel wurde mit dem Belage nach unten gekehrt horizontal auf drei Hartgummifüsschen gelegt. Um den Rand der oberen Seite wurden dicke Glasstreifen gekittet, sodass ein Trog entstand. In denselben wurde unter Zwischentügen von drei kleinen gleichdicken Glasstückchen der andere Spiegel gelegt, sodass sein Belag nach oben gekehrt war und dem anderen Belage genau gegenüber stand.

Die mittlere Dicke des Zwischenraumes zwischen den Glasplatten sei d. Wird nun dieser Condensator durch den Kohlrausch'schen Condensator mittelst der zuletzt angegebenen Schaltungsweise abgeglichen, dann zwischen die Glasplatten eine Flüssigkeit eingefüllt und wieder abgeglichen und ist hierzu eine Verschiebung um x nöthig, so ist die Dielectricitätsconstante der Flüssigkeit nach der „Gordon'schen Formel" $D = d/(d - x)$.

Digitized by Google

Die Schichtdicke d war schwer zu bestimmen; der Dicke der zwischenliegenden Glasstückchen entsprach sie nicht genau, da die Spiegel nicht vollkommen eben waren. Deshalb wurde zunächst der Condensator nach einander mit Alkohol und mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, um zu untersuchen, ob beide Flüssigkeiten überhaupt verschiedene Werthe x ergaben. Dies war nicht der Fall; beide Male wurde $x = 2{,}160$ mm erhalten.

Für die früher untersuchten Flüssigkeiten wurden mit diesem Condensator gute Resultate gefunden, wenn als d der Werth 2,160 angenommen wurde.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, dass Alkohol sich bei Messungen nach der Methode des Hrn. Elsas wie eine gut leitende Substanz verhält.

Auch für Anilin, Nitrobenzol, Glycerin wurde dasselbe Resultat erhalten.

Grössere Dielectricitätsconstanten als ungefähr 7 für Glas konnten nicht bestimmt werden.

Die Thatsache, dass Hr. Winkelmann mit einer ähnlichen Methode die Dielectricitätsconstante von Alkohol festgestellt hat, ist nicht von entscheidender Bedeutung, da die Correctur, die er an der Schichtdicke anbringt, sehr gross ist im Verhältniss zu dem bei hohen Dielectricitätsconstanten nur kleinen Werthe $d - x$: aus $\delta = 2{,}885$ mm und $x = 2{,}800$ mm ist nach der Formel $D = d/(d-x)$ die Dielectricitätsconstante von Alkohol berechnet, während an d eine Correctur von ungefähr 0,2 mm angebracht ist.

Die Methoden von Hrn. Elsas haben sich somit für die Bestimmung der Dielectricitätsconstanten fester und flüssiger Körper mit niedriger Constante brauchbar erwiesen. An Bequemlichkeit stehen sie den bisher gebräuchlichen Methoden nicht nach. Ausser dem Kohlrausch'schen Condensator mit einer Vorrichtung zum Messen seiner Plattenverschiebungen und dem Differentialinductor mit Telephon bedarf es keiner Apparate; besonders zu construiren ist nur ein Condensator zur Aufnahme von Flüssigkeiten.

Zur Untersuchung von schlecht isolirenden Substanzen sind die Methoden nicht geeignet. —

Digitized by Google

VI. *Ueber Widerstandsmessungen mit Hülfe des Telephons; von Max Wien.*

(Hierzu Tafel VIII Fig. 7—11.)

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich einige Bemerkungen darüber gemacht, dass in gewissen Fällen die Brückeneinstellungen mit dem Hörtelephon bedenklich seien und zu Fehlern Veranlassung geben könnten.

Hr. A. Elsas[2]) hat diese Bemerkungen durch Versuche zu entkräften versucht, welche mit dem Differentialinductor[3]) angestellt wurden; ich sehe mich deshalb genöthigt, mich nochmals etwas eingehender mit dieser Frage zu beschäftigen.

Bei den meisten Einstellungen mit dem Hörtelephon erreicht man nicht ein vollständiges Verschwinden des Tones, sondern nur ein Minimum. Der Grund dieser Erscheinung ist, dass neue electromotorische Kräfte in einem der Zweige auftreten, die durch Selbstinduction oder gegenseitige Induction, Capacität oder Polarisation verursacht sind.

Die Fragen, um die es sich handelt, sind folgende:

1. Fällt dieses Minimum mit dem gesuchten Nullpunkte (bei der Brücke $w_1 w_4 = w_2 w_3$) zusammen?

2. Ist dieses nicht der Fall, wie hängt die Lage des Minimums von der Periode des Stromes ab?

3. Welchen Einfluss haben die Obertöne, welche, wenn man ein Inductorium als Stromquelle benutzt, immer im Telephonklange vorhanden sind (vgl. unten p. 637), auf die Minimumeinstellung?

Die Fragen sollen zuerst theoretisch behandelt werden. Ein Sinusstrom mit n Schwingungen in 2π Secunden gehe durch

---

1) M. Wien, Wied. Ann. **42.** p. 615—617. 1891.
2) A. Elsas, Wied. Ann. **44.** p. 666. 1891.
3) A. Elsas, Wied. Ann. **35.** p. 828. 1888; **42.** p. 165. 1891.

Digitized by Google

die Wheatstone'sche Brücke (Taf. VIII, Fig. 7). Dann ist die Stromamplitude im Brückenzweige in der Nähe des Nullpunktes[1]):

$$\alpha \text{ proportional Mod } (a_1 a_4 - a_2 a_3),$$

worin a_1, a_2, a_3, a_4 die Widerstandsoperatoren der Zweige 1, 2, 3, 4 der Brücke sind.

Der Zweig 1 enthalte die merkliche Selbstinduction p, dann ist

$$\alpha^2 \text{ prop. } (w_1 w_4 - w_2 w_3)^2 + n^2 p^2 w_4^2,$$

oder, wenn man δ, die Abweichung des Schleifcontactes vom Nullpunkt einführt:

$$\alpha^2 \text{ prop. } \delta^2 (w_1 + w_2)^2 + n^2 p^2 (w_{04} - \delta)^2.$$

Indem wir $\partial \alpha^2 / \partial \delta = 0$ setzen, erhalten wir die Abweichung δ_1 des Minimums vom Nullpunkt:

$$\frac{\delta_1}{w_4} = \left(\frac{n p}{w_1 + w_2}\right)^2,$$

oder der Einfachheit halber $\delta_1 / w_4 = \Delta$ und $w_1 = w_2 \doteq w$

$$\Delta = \left(\frac{n p}{2 w}\right)^2.$$

Analog, wenn im Zweig 1 ein Condensator mit der Capacität C ‖ geschaltet ist:

$$\Delta = -\left(\frac{n C w}{2}\right)^2.$$

Bei einer Flüssigkeitsstelle, deren Electroden die Capacität c haben:

$$\Delta = \left(\frac{1}{2 n c w}\right)^2.$$

Die Intensität im Minimum α_1^2 ist, solange Δ klein, proportional Δ.

Es folgt hieraus, dass bei der Wheatstone'schen Brücke Minimum und Nullpunkt nicht zusammenfallen, sondern um Δ voneinander abweichen. Wir haben es hier also mit einem „methodischen" Fehler zu thun, neben dem zufälligen „Einstellungs"fehler, der hier deshalb erheblich ist, weil man auf ein Minimum schlecht einstellen kann. Dieser Einstellungs-

4) In betreff der folgenden Formeln vgl. M. Wien, l. c. p. 603—606 und Wied. Ann. **44.** p. 690—693. 1891.

fehler wird um so grösser, je grösser der methodische Fehler Δ ist, da, wie gesagt, die Intensität im Minimum mit Δ wächst, und damit das Minimum weniger deutlich wird. Zwischen den beiden Fehlern ist im Folgenden scharf zu unterscheiden. Δ ist ferner von der Periode abhängig, und zwar ist es bei Selbstinduction und $\parallel$ geschalteter Capacität proportional n^2, bei Flüssigkeitswiderständen proportional $1/n^2$.

Damit sind die beiden ersten Fragen für die *Wheatstone'sche Brücke* erledigt, für welche auch meine früheren Formeln und Versuche allein gelten.

Anders liegt die Sache bei dem *Differentialinductor*, mit dem die Versuche des Hrn. Elsas ausgeführt wurden.

Derselbe besteht aus einer primären Rolle und zwei ganz gleichen secundären. Diese beiden letzteren sind, wie aus Fig. 8 ersichtlich, mit dem zu messenden (1) und dem Vergleichswiderstand (2) verbunden. Wenn, wie vorausgesetzt, die inducirte electromotorische Kraft in beiden Zweigen dieselbe ist, so ist die Stromamplitude α im Telephonzweig in der Nähe des Nullpunktes:

$$\alpha \text{ prop. Mod. } (a_1 - a_2).$$

Hierin ist (vgl. Fig. 9), indem der Einfachheit halber die gegenseitige Induction nicht berücksichtigt wird:

$$a_1 = W_1 + w_1 + \text{in}\,(P_1 + p), \quad a_2 = W_2 + w_2\,\text{in}\,P_2.$$

$W_1 = W_2$, $P_1 = P_2$ Widerstand und Selbstpotential der beiden secundären Rollen. w_1 und w_2 der zu messende und der Vergleichswiderstand; ersterer habe die merkliche Selbstinduction p.

Dann ist:

$$\alpha^2 \text{ prop. } (w_1 - w_2)^2 + n^2 p^2.$$

Offenbar ein Minimum für $w_1 = w_2$, also fällt Minimum und wahrer Nullpunkt zusammen. $\Delta = 0$.

Bei einer $\parallel$ geschalteten Capacität:

$$\alpha^2 \text{ prop. } (w_2 - w_2)^2 + n^2 C^2 w_1^2 w_2^2. \qquad \Delta = 0.$$

Bei einem Flüssigkeitswiderstand:

$$\alpha^2 \text{ prop. } (w_1 - w_2)^2 - \frac{1}{n^2 w^2 c^2}. \qquad \Delta = 0.$$

Digitized by Google

Offenbar liegt hierin ein Vorzug des Differentialinductors gegenüber der Brückenmethode.

In den meisten Fällen dürfte indessen infolge der nicht ausgeglichenen electrostatischen Capacität der beiden secundären Rollen[1]), infolge gegenseitiger Induction, bei Flüssigkeitswiderständen auch infolge einer Phasendifferenz des Polarisationsstromes[2]) das Minimum doch etwas verschoben sein, was an einer unsymmetrischen Aenderung der Klangfarbe um das Minimum herum merklich ist. Diese Fälle werden sich experimentell leicht unter die analogen bei der Wheatstone'schen Brücke (vgl. unten p. 631—634) unterordnen lassen. je nachdem der Fehler mit der Schwingungszahl wächst oder abnimmt. Immerhin sind hier die Einflüsse, welche eine Verschiebung des Minimums bewirken, secundärer Natur: die Hauptquelle der methodischen Fehler fällt bei dem Differentialinductor fort. Es ist deshalb durchaus verständlich, weshalb Hr. Elsas diese Fehler, welche sich, wie wir unten sehen werden, in den meisten Fällen überhaupt nur schwer mit Sicherheit experimentell nachweisen lassen, nicht hat bemerken können.

Im Folgenden wende ich mich wieder ausschliesslich der allgemeiner gebräuchlichen Wheatstone'schen Brücke zu, um zu untersuchen, welchen Einfluss experimentell die oben theoretisch berechnete Abweichung des Minimums auf die Widerstandsmessung hat.

Arbeitet man mit einer Stromquelle, die annähernd reine Sinusströme liefert (Sinusinductor oder Wechselstrommaschine) und Hörtelephon, so verläuft das Experiment genau nach den obigen Formeln: das Minimum erscheint verschoben; jedoch ist auch bei starker Selbstinduction etc. eine Einstellung noch immer möglich, obgleich mit Δ auch die Tonintensität im Minimum wächst und dadurch die Einstellung ungenau wird. So erhielten Bouty und Foussereau[3]), die mit einer Wechsel-

1) Dieselbe ist auch von Hrn. Elsas selbst störend empfunden. l. c. p. 168.

2) Auf die Wirkung dieser Phasendifferenz habe ich schon früher hingewiesen l. c. 1. p. 618. Ich hoffe darüber bald näheres bringen zu können.

3) Bouty u. Foussereau, Joun. de phys. (2) 4. p. 419. 1888.

Digitized by Google

strommaschine arbeiteten, bei grossen Neusilberwiderständen, welche wohl nicht sehr sorgfältig gewickelt waren, Abweichungen bis zu 20 Proc. vom Nullpunkt. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich diese Differenz zwischen Nullpunkt und Minimum benutzt, um mit Hülfe des optischen Telephons Selbstpotentiale von Rollen zu bestimmen. In bezug auf bifilar gewickelte Neusilberwiderstände erwähne ich noch, dass ich bei den damals benutzten Rheostaten von Hartmann & Braun und von Siemens & Halske bei Widerständen bis zu 1000 Ohm keinen merklichen Einfluss von Selbstinduction oder Capacität auf den Strom von 256 Schwingungen per Secunde habe feststellen können.

Im allgemeinen wird jedoch nicht ein Sinusstrom, sondern der Strom eines Inductoriums angewendet, dessen primäre Leitung durch einen akustischen Stromunterbrecher geöffnet und geschlossen wird.

Der Strom eines Inductoriums lässt sich als eine Summe von Sinusströmen darstellen:

$$a_1 \sin n t + a_2 \sin 2 n t + a_3 \sin 3 n t \ldots$$

Jeder von diesen Sinusströmen geht für sich gesondert durch das System und ist im Telephon als Oberton hörbar. Dazu kommen noch die bei jeder Stromunterbrechung auftretenden, schnell verschwindenden, electrischen Eigenschwingungen des Systems, welche Lenard[2]) als das „Telephongeräusch" bezeichnet und deren Schwingungszahl sehr hoch ist. — Ich komme hiermit zu der dritten Frage: Welchen Einfluss haben die *Obertöne* auf die Einstellung mit dem Hörtelephon?

Im allgemeinen sind die Amplituden dieser höheren Schwingungen viel kleiner als die des Grundstromes. Ihre Stärke hängt von dem Widerstande und den Inductionscoefficienten des Inductoriums und der Brückenverzweigung ab, ferner auch von der Art und Weise der Unterbrechung (Contact, Nebenschluss).

Hingegen ist das Hörtelephon empfindlicher für höhere Töne, theils wegen der hohen Eigentöne der Platte, theils aus

1) l. c. **1.** p. 605—610.
2) Lenard, Wied. Ann. **39.** p. 619. 1890.

Digitized by Google

theoretischen Gründen.[1]) Ebenso ist auch das menschliche Ohr für höhere Töne empfindlicher, wie für tiefere.

Infolgedessen sind die Obertöne noch immer stark genug, um die Einstellung zu beeinflussen. Ich habe mich davon überzeugt, indem ich mit verschiedenen Inductorien, Unterbrechungsarten, Telephonen arbeitete, schliesslich auch dieselben Einstellungen von verschiedenen Beobachtern machen liess: Die Einstellung hängt erst in zweiter Linie von der relativen Stärke der höheren Ströme zum Grundstrome ab, am meisten jedoch von der Lage der verschiedenen Tonminima zu einander. Die Gründe werden aus dem Folgenden sofort erhellen.

Es sei zunächst ein merkliches *Selbstpotential oder* || *geschaltete Capacität* im Zweig 1 der Brücke. Dann ist $\Delta = (n\,p\,/\,2\,w)^2$, resp. $-(n\,C\,w\,/\,2)^2$ also proportional n^2 (p. 627). Demnach liegt, wenn das Minimum des Grundtones in der Entfernung 1 vom Nullpunkt ist, das des ersten Obertones in der Entfernung 4, des zweiten 9 etc.; ebenso verhalten sich auch ihre relativen Minimalintensitäten.

In der beistehenden Zeichnung (Fig. 10) ist die Abscisse der Brückendraht selbst, die Ordinate die Tonintensität, wobei der Einfachheit halber angenommen ist, dass die Intensität jedes Obertones in dem Strome des Inductoriums ursprünglich gleich der des Grundtones sei, was natürlich nicht der Fall ist.

Die Minima des Grundtones und der tieferen Obertöne liegen dicht bei einander in der Nähe des Nullpunktes, die der höheren in grösseren Abständen und sie sind weniger ausgeprägt; es folgt daraus, dass die Einstellung auf das *Minimum des Grundtones* geschieht, nur durch die benachbarten Minima der tieferen Obertöne ein wenig verschoben.

Die höheren Obertöne erscheinen hier hauptsächlich als störendes Nebengeräusch, welches sich gleichmässig über das ganze Minimum des Grundtones ausdehnt. Da, wie gesagt, die Intensität der Töne im Minimum proportional n^2 zunimmt, so ist dieses Geräusch schon bei sehr kleiner Selbstinduction oder Capacität so stark, dass die Einstellung sehr schwierig wird. Bei kleinen Widerständen genügt hierzu schon die Selbstinduction der geraden Verbindungsdrähte. Bei grösseren bifi-

1) Helmholtz, Wiss. Abh. 1. p. 474.

Digitized by Google

laren Neusilberwiderständen macht sich die electrostatische Capacität bemerklich. So erhielt Hr. Elsas[1]) bei Widerständen über 500 Siemens ein schlechtes Minimum. Bedeutend erschwert wurde die Einstellung noch, als er zu 1000 S. einen Kohlrausch'schen Condensator ‖ schaltete, dessen Platten 1 cm auseinanderstanden. Bei einem Plattendurchmesser von 15 cm bedeutet dies eine Capacität von ca. $1{,}5 \cdot 10^{-20}$ cm^{-1} sec^2 (electr. mag.). Nach unserer Formel α^2 proportional $(w_1 - w_2)^2 + n^2 C^2 w_1^2 w_2^2$ (p. 628) würde diese Capacität für den angewandten Grundton (ca. 100 Unterbrechungen pro Sec.) einen ebenso grossen Strom verursachen wie eine Widerstandsänderung um ca. ein Hunderttausendstel sich also gänzlich der Beobachtung entziehen. Man kann hieraus einen Schluss auf die Schwingungszahl der wirksamen Töne ziehen, welche etwa von der Ordnung 5000 sein muss.

Sobald die Selbstinduction oder Capacität irgend grösser wird, so ist eine Einstellung überhaupt ausgeschlossen; solange eine solche noch möglich, ist daher die Verschiebung des Grundtonminimums sehr klein, und da hier auf dieses eingestellt wird, so ist auch der methodische Fehler sehr klein, jedenfalls verschwindend neben dem Einstellungsfehler.

Gegen die Anwendung des Hörtelephons für Messung metallischer Widerstände lässt sich somit nur einwenden, dass der Einstellungsfehler infolge schlechten Minimums leicht sehr gross wird. Derselbe ist übrigens, wie schon mehrfach vorgeschlagen, leicht zu umgehen, indem man einen constanten Strom durch das System schickt und den Brückenzweig unterbricht, entweder auch akustisch oder besser mit der Hand, mit Hülfe eines Quecksilbercontactes. Eine Genauigkeit von $^1/_{10}$ Proc. ist hierbei meist leicht zu erzielen und man ist unabhängig von Selbstinduction und Capacität.

Die Wechselstrommethode kommt eigentlich praktisch nur bei der Messung von *Flüssigkeitswiderständen* in Betracht. Der Fehler ist hier: $\Delta = (1/(2ncw))^2$, also umgekehrt proportional n^2. Der Grundton liegt am weitesten vom Nullpunkt entfernt und die Minimalintensität desselben ist die grösste. Je höher die Obertöne sind, desto näher fallen sie einander und dem Null-

1) Elsas, l. c. p. 674.

Digitized by Google

punkt (Fig. 11). In demselben Verhältnisse sinkt ihre Minimalintensität, sodass dieselbe leicht unter der Reizschwelle liegen kann. Die Einstellung erfolgt wesentlich auf das *Minimum der höheren Töne*[1]), wo eine scharf markirte Aenderung der Klangfarbe eintritt, dadurch, dass ein grosser Theil der höheren Obertöne nahezu gleichzeitig ausfällt, resp. wieder auftritt. Der Grundton und die tieferen Obertöne erscheinen hier als störendes Nebengeräusch, welches sich über das Minimum der höheren Töne lagert.

Man kann die ganze Erscheinung sowohl mit dem Ohre heraushören, indem man die Aenderung der Klangfarbe um das Minimum herum beobachtet, wie auch direct messend verfolgen, indem man die Einstellung mit dem Hörtelephon mit derjenigen des optischen Telephons (Minimum des Grundtones) vergleicht: es ergibt sich immer eine messbare Differenz je nach der Grösse der Polarisation. Damit das Minimum des Hörtelephons einigermaassen scharf hervortritt, darf die Polarisation nur sehr schwach sein; ich wandte zu den folgenden Versuchen ein Kohlrausch'sches Widerstandsgefäss mit ca. 35 qcm grossen, gut platinirten Electroden an bei einem Flüssigkeitswiderstande von ca. 50 Ohm und einer Schwingungszahl des Grundtones von 256 pro Secunde. Die Differenz zwischen den beiden Einstellungen betrug nur ca. 0,1 Proc. Jedoch wächst dieselbe sehr schnell mit der Schwingungsdauer des Grundtones und der Polarisation.

Da hier auf das Minimum der höheren Töne eingestellt wird, so ist es für die Schärfe der Einstellung vortheilhaft, wenn die höheren Töne möglichst stark im Verhältniss zum Grundtone sind. Ostwald[2]) hat dies experimentell beobachtet und räth, ein Inductorium anzuwenden, dessen Strom möglichst von der Sinusform abweicht (Entfernung der Messinghülse um den Eisen*drahtkern*).

Die Minima der höheren Töne rücken dem Nullpunkt immer näher (Fig. 11), infolgedessen ist der durch die Polarisation selbst hervorgerufene Fehler verschwindend. Hingegen

1) Es gilt dies nur bei Anwesenheit von Polarisation und ist auch in meiner früheren Arbeit nur für diesen Fall behauptet worden.

2) Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** p. 561.

ist es gefährlich, wenn gleichzeitig in einem der vier Zweige Selbstinduction oder ‖ geschaltete Capacität vorhanden ist, da dadurch die Minima der höheren Töne auseinandergerissen werden. $\Delta = (n\,p\,/\,2\,w)^2$, resp. $-(n\,C\,w\,/\,2)^2$; wegen der hohen Schwingungszahlen genügen hierzu schon kleine p und C. Die Folgen davon sind: ein verwaschenes Minimum und damit ein grosser Einstellungsfehler, und ferner auch methodische Fehler.

Es ist hierbei zu unterscheiden, ob die Selbstinduction in den Zweigen 1 und 4 oder in den Zweigen 2 und 3 der Brücke auftritt (vgl. Fig. 7, die Flüssigkeitszelle ist immer im Zweig 1 vorausgesetzt). Im ersten Falle werden die Minima der höheren Töne nach der Seite des Minimums des Grundtones hin verschoben in (Fig. 11 nach rechts). Es treten also die in Fig. 10 und 11 dargestellten Erscheinungen gleichzeitig auf. Der Flüssigkeitswiderstand erscheint hier offenbar zu gross. Bei kleiner Selbstinduction ist die Einstellung noch scharf, ja sie kann sogar unter Umständen schärfer sein, wie ohne Selbstinduction[1]), da die Minima mehr auf einem Haufen liegen. Bei irgend grösserer Selbstinduction z. B. der, welche genügt, um die Polarisation für den Grundton zu compensiren[2]), ist keine Einstellung mehr möglich.

In dem anderen Falle Selbstinduction im Zweig 2 oder 3 werden die Minima der höheren Töne über den Nullpunkt hinaus verschoben (Fig. 11 nach links). Dadurch wird das Gesammtminimum ein sehr breites und der Einstellungsfehler sehr gross. Die Einstellung kann überall innerhalb desselben erfolgen. Wer, wie ich, sich mit der Zeit daran gewöhnt hat, das Minimum der höheren Töne aufzusuchen, dürfte meist über den Nullpunkt hinaus einstellen. Der Flüssigkeitswiderstand erscheint dann zu klein. Die Einstellung ist hier abhängig von der Person des Beobachters und von der Zusammensetzung des Inductionsstromes, also von der Reinheit der Quecksilberoberfläche des Unterbrechers etc. Dieser Fall vor allem ist bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen zu vermeiden. Es ist zu diesem Zwecke anzurathen, von vornherein im Zweig 1 eine kleine Drahtrolle anzubringen, um die eventuell im Zweig 2

1) Wietlisbach, Berl. Monatsber. 1879. p. 278; Fink, Wied. Ann. **26.** p. 492. 1885.

2) M. Wien, l. c. **1.** p. 613—614.

Digitized by Google

oder 3 vorhandene Selbstinduction zu compensiren.[1]) Es genügt zu diesem Zwecke ein in 10—20 Windungen um ein dickes Reagenzglas gewickelter Kupferdraht, worin man einen Eisenkern verschieben kann, um das Selbstpotential variabel zu machen.

Sehr hervortretend ist die verschiedene *Klangfarbe*[1]) um das Minimum herum in den beiden eben charakterisirten Fällen; man kann dieselbe leicht beobachten, indem man ein kleines Selbstpotential in den Zweig 3, resp. 4 einschaltet. Die Selbstinduction der Kohlrausch'schen Brückenwalze genügt vollkommen zu diesem Zweck: Die Einstellung ist immer leichter, wenn man in der ersten Hälfte der Walze einstellt (Mehrzahl der Windungen im Zweig 4), als wenn man sich im letzten Theile derselben befindet (Mehrzahl der Windungen im Zweig 3).

Um bei Untersuchung dieser Frage immer unter denselben Widerstandsverhältnissen zu arbeiten, traf ich folgende Anordnung: Der Flüssigkeitswiderstand und der Vergleichswiderstand wurden einander ungefähr gleich gemacht. Die Walze (ca. 13 Ohm Widerstand) befand sich das eine mal im Zweig 4; 12 Ohm inductionsfreier Rheostatenwiderstand im Zweig 3 das Minimum lag also an dem einen Ende des Walzendrahtes (Fall 1).

Fall 2. Walze im Zweig 3, 12 Ohm im Zweig 4.

Fall 3. Walze zur Hälfte im Zweig 3, zur Hälfte im Zweig 4, 6 Ohm auf beiden Seiten zugeschaltet (hier compensiren sich die beiden Selbstpotentiale in den beiden Zweigen).[2])

Obgleich das Selbstpotential der Brückenwalze im Vergleich zu ihrem Widerstande sehr gering ist (ca. 10^4 cm), sodass dasselbe auf den Grundton nur einen eben merklichen Einfluss ausübt, so ist die Wirkung auf die hohen Töne doch eine so markante, dass die Verschiedenheit der Klangfarbe um das Minimum in den drei Fällen sofort allen Beobachtern auffiel. Besonders klagten dieselben, wie nach Obigem zu er-

1) Es ist bei diesen Versuchen unerlässlich, dass man dafür sorgt, dass der Verlauf des Inductionsstromes während des Versuches derselbe bleibt, weil sonst schon von selbst eine Aenderung der Klangfarbe eintritt. Deshalb ist statt des unsicheren Federcontactes der Inductorien ein möglichst reiner Quecksilbercontact zu empfehlen, als Unterbrecher eine Stimmgabel oder Saite von nicht zu kleiner Schwingungszahl.

2) Maxwell, Electr. and Magn. **2.** § 759.

Digitized by Google

warten, über ein sehr schlechtes Minimum im Fall 2. Der Einstellungsfehler war hier etwa der fünffache, wie in den anderen Fällen.

Der *methodische Fehler*, welcher hierbei die Verschiebung der Minima der höheren Töne durch die Selbstinduction verursacht, ist deshalb schwierig zu messen, weil er durch den Einstellungsfehler verdeckt wird, der, sowie man die Polarisation grösser nimmt, auch schnell wächst.

Es gelang in folgender Weise denselben zu beobachten. Die kleine Selbstinduction der Brückenwalze hat auf das optische Telephon, welches nur auf den Grundstrom reagirt, wie gesagt, keinen merklichen Einfluss. Demnach geschahen die Einstellungen mit demselben in den drei obigen Fällen, welche sich nur durch die Lage des Selbstpotentials unterschieden, immer unter den gleichen Verhältnissen und konnten als Fixpunkte angesehen werden. Es ergaben sich in den drei Fällen verschiedene Differenzen mit den Einstellungen des Hörtelephons, also auch Differenzen zwischen den Hörtelephoneinstellungen untereinander, mithin verschiedene Werthe für denselben Flüssigkeitswiderstand. Zwischen den Fällen 1 und 2 betrug die Differenz bei verschiedenen Beobachtern im Mittel mehr als das doppelte des Einstellungsfehlers. Im Fall 2 war, wie gesagt, der Einstellungsfehler so gross, dass die Differenz nicht zahlenmässig festgestellt werden konnte.

Bei grossen Widerständen tritt auch die electromotorische Capacität der bifilaren Neusilberdrahtrollen in Wirksamkeit. Da die Erscheinung durchaus analog ist, so brauche ich sie nicht besonders zu besprechen.

Es soll mit dem Vorstehenden kein Einwand gegen die Kohlrausch'sche Methode zur Messung von Flüssigkeitswiderständen mit Wechselstrom und Hörtelephon erhoben werden; im Gegentheil gestattet die Einstellung auf die hohen Obertöne noch bei verhältnissmässig starker Polarisation Widerstände zu messen, wo bei Anwendung von Sinusinductor und Dynamometer schon grössere Fehler sich merklich machen würden. Es sollte nur nachgewiesen werden, dass methodische Fehler auftreten *können* und die Art und Weise ihrer Entstehung klar-

1) Chaperon, Journ. de phys. (2) **9**. p. 485. 1890.

Digitized by Google

gelegt werden. Dieselben sind secundärer Natur und meist klein; in meinem Falle hielten sie sich immer innerhalb 0,1 Proc. Allerdings wachsen sie schnell mit der Schwingungsdauer des Grundstromes und der Stärke der Polarisation. „Bedenklich" sind dieselben nur deshalb, weil sie schwer zu erkennen und ganz zu vermeiden sind, und sie innerhalb derselben Versuchsreihe, je nach der Beschaffenheit der in den drei anderen Zweigen benutzten Widerstände nach verschiedener Richtung ausfallen können.

Gefährlicher wie bei Widerstandsmessungen ist die Benutzung des Hörtelephons beim Vergleich der Selbstpotentiale von Rollen[1]) und der Capacitäten von Condensatoren, worauf ich schon an anderer Stelle[1]) hingewiesen habe.

Würzburg, Phys. Inst. d. Univ., Sept. 1892.

2) M. Wien, l. c. 2. p. 710—712.

Digitized by Google

VII. *Die Zerstreuung des Lichtes durch matte Oberflächen*[1]*; von Christian Wiener.*

(Hierzu Tafel IX.)

Geschichtliches und Wesen der Zerstreuung.

Zu den in dieser Abhandlung zu beschreibenden und zu erörternden Untersuchungen über die Lichtzerstreuung durch matte Körperoberflächen wurde ich durch die in meinem Lehrfache der darstellenden Geometrie liegende Aufgabe geführt, Körper mit ihren Helligkeitsgraden abzubilden. Die bisherigen ausgiebigsten Quellen theoretischer und experimenteller Untersuchungen, welche Grundlagen für die Lösung dieser Aufgabe bieten, findet man immer noch in zwei Werken aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts, in Lamberts[2]) Photometrie und in und in Bouguers Optik.[3]) Dieselben sind für jene Zwecke bisher kaum verwerthet worden, und ich habe in meiner darstellenden Geometrie[4]) versucht, sie in höherem Grade auszunutzen. Während nun, wie allgemein anerkannt wird, die Beleuchtungsstärke eines Elementes der beleuchteten Fläche gleich der Stärke des beleuchtenden Lichtes, getheilt durch das Quadrat seines Abstandes vom Elemente, und vervielfacht mit dem Cosinus des Einfallswinkels ε ist, so ist die Helligkeit, in welcher das Element dem betrachtenden Auge erscheint, mit jener Beleuchtungsstärke und mit dem Rückstrahlungsvermögen (Albedo bei Lambert) proportional. Aber auch die Richtung, in welcher man das Element betrachtet, kann von Einfluss sein. Diesen Einfluss bestimmt Lambert durch das nach ihm benannte Lambert'sche oder Cosinusgesetz, nach welchem ein Flächenelement, welches das empfangene Licht zerstreut.

1) Diese und die folgende Abhandlung wurden zuerst veröffentlicht in der Festschrift der Technischen Hochschule zu Karlsruhe zum 40jährigen Regierungsjubiläum Sr. Königlichen Hoheit des Grossherzogs Friedrich von Baden, im April 1892. In dieser neuen Veröffentlichung sind einige wenige Aenderungen vorgenommen und Zusätze zugefügt.

2) Lambert, photometria, Augsburg 1760.

3) Bouguer. essai d'optique, Paris 1729, u. traité d'optique, Paris 1760.

4) Wiener, Lehrbuch der darstellenden Geometrie, Bd. I, 1884. p. 55 und 390 ff.

Digitized by Google

unter dem Rückwerfungs- oder Ausfallswinkel α eine Lichtmenge zurückwirft, die mit cos α proportional ist. Da aber die scheinbare Grösse des Elementes ebenfalls mit cos α proportional ist, so ist nach dem Lambert'schen Gesetze die Helligkeit einer matten Fläche unabhängig von α, oder die Fläche erscheint unter derselben mit cos ε proportionalen Helligkeit, von welcher Seite man sie auch betrachten mag.

Dass das Lambert'sche Gesetz aber nicht allgemein richtig ist, geht schon aus den Beobachtungen von Bouguer hervor. Er fand auf eine Weise, die wir bei unseren später anzugebenden Versuchen ebenfalls befolgt haben, dass bei nahe übereinstimmender Beleuchtungs- und Sehrichtung, also bei $\varepsilon = \alpha$, die Helligkeit nicht mit cos ε proportional ist, wie es nach Lambert sein sollte, sondern dass sie mit wachsendem ε schneller als mit cos ε abnimmt. Die folgende Tabelle enthält Bouguer's Ergebnisse und zur Vergleichung auch die Werthe von cos ε, sowie auch die von $\cos^2 \varepsilon = \cos \varepsilon . \cos \alpha$.

Ein- und Ausfallswinkel $\varepsilon = \alpha$	Beobachtete verhältnissmässige Helligkeit von			1000 cos ε	1000 cos^2 ε
	mattem Silber	Gyps	holländ. Papier		
0°	1000	1000	1000	1000	1000
15	802	762	971	966	933
30	640	640	743	866	750
45	455	529	507	707	500
60	319	352	332	500	250
75	209	194	203	259	67

Bei Abbildungen wird das Lambert'sche Gesetz, obgleich es nicht genau ist, doch fast ausschliesslich und mit guter Wirkung angewendet. Nach ihm ist also die Helligkeit proportional mit cos ε. Ausserdem wurde aber vorgeschlagen, die Helligkeit proportional mit cos ε . cos α, und andererseits, sie proportional mit cos ε : cos α zu setzen. Die Linien einer krummen Fläche, entlang welcher cos ε oder die Stärke der Beleuchtung unveränderlich ist, heissen die Lichtgleichen oder Isophoten, und die Linien, entlang welcher cos ε . cos α unveränderlich ist, hat Burmester[1]) Isophengen, das wäre Hellegleichen, genannt. Sie wurden zuerst für eine Kugel construirt

1) Burmester, Theorie und Darstellung der Beleuchtung gesetzmässig gestalteter Flächen, p. 259. 1871.

Digitized by Google

von Schülern Monge's[1]), dann für viele Flächen von Burmester. Diese Annahme von $\cos\varepsilon \cdot \cos\alpha$ ist aber jedenfalls unrichtig; denn nach ihr wäre für $\alpha = 90^0$, oder für Stellen, wo die Sehstrahlen die Fläche berühren, d. i. für den Umriss, die Helligkeit gleich Null, was dem nächstliegenden Augenscheine widerspricht. — Die Annahme $\cos\varepsilon : \cos\alpha$ wurde von Brisson[2]) vorgeschlagen. Nach ihr müsste der Umriss am hellsten erscheinen und wirklich beruft sich Brisson darauf, dass der Umriss des Vollmondes am hellsten erscheint, obgleich an ihm auch zugleich die Licht- und Schattengrenze liegt, also die Beleuchtungsstärke am geringsten ist. Allein Bouguer und Zöllner erklären diese Erscheinung in naheliegender Weise durch die starken Unebenheiten der Mondoberfläche; und wirklich zeigt auch ein Körper mit glatter aber matter Oberfläche durchaus nicht einen helleren Umriss, wie auch die folgenden Versuche bestätigen, besonders aber nicht, wenn der Umriss zugleich die Licht- und Schattengrenze bildet.

Neuerdings hat auch Hr. Seeliger[3]) Versuche veröffentlicht, nach denen das Lambert'sche Gesetz für beleuchtete matte Oberflächen nicht richtig ist.

Sodann hat Hr. Lommel[4]) theoretische Untersuchungen über die Lichtzerstreuung angestellt, wobei er nach dem Vorgange Fouriers von der Anschauung ausgeht, dass diese Zerstreuung nicht von der Oberfläche, sondern von Raumtheilen der Körpermasse hervorgebracht wird, wie auch die Färbung des zerstreuten Lichtes es fordert. Für undurchsichtige feste glühende Körper kommt er dann zu dem Cosinusgesetz; denn die Länge des im Innern des Körpers von einem Lichtstrahle bis zu seiner vollen Absorption zurückgelegten Weges ist nur von dem Absorptionsvermögen, nicht aber von

1) Mémoire sur la détermination géometrique des teintes dans les dessins. Journ. de l'école polyt., cah. 1. Paris an III (1797).

2) Zusatz von Brisson zu einem Vortrage von Monge, worin dieser die Beleuchtungsstärke mit cos ε proportional setzt, enthalten in der 5. Auflage von Monge, géométrie descriptive (1827), veranstaltet von Brisson.

3) Seeliger, über das Lambert'sche Gesetz der Photometrie. Vierteljahrschrift der Astronomischen Gesellschaft Jahrg. 20. p. 267. 1885.

4) Lommel, über Fluorescenz. Wied. Ann. d. Phys. u. Chemie. N. F. 10. p. 449. 1880.

Digitized by Google

dem Ausfallswinkel α abhängig, so dass die senkrechte Tiefe dieser lichtzerstreuenden Schicht und damit die Menge des zerstreuten Lichtes mit cos α proportional sein muss. Dies Ergebniss wurde von Hrn. Möller[1]) durch Beobachtungen an glühenden Metallplatten bestätigt. Herr Lommel bestimmt auf dieser Grundlage die Stärke des Fluorescenzlichtes, wobei er ausserdem dem einfallenden Strahle den entsprechenden Einfluss auf die Endformel zuschreibt. In einer späteren Abhandlung[2]) hat Hr. Lommel die Helligkeit zerstreut reflectirender Stoffe untersucht und dabei die allmähliche Absorption des in das Innere bis zu einer gewissen Tiefe eindringenden Lichtes und die Wiederausstrahlung desselben verfolgt. Er kommt dabei[3]) zu einer Formel für die Stärke des zurückgeworfenen Lichtes, welche ausser von dem Absorptions- und Diffusionsvermögen der Substanz und von der Dicke der diffundirenden Schicht, — welche Dicke aber nur einen Einfluss ausübt, solange die Schicht ganz dünn ist, — nur von dem Ein- und Ausfallswinkel (ε und α) abhängt, und in bezug auf diese Winkel symmetrisch ist, sodass die Menge des von einem Flächenelemente zurückgeworfenen Lichtes sich nicht ändert, wenn man den einfallenden und den ausfallenden Strahl miteinander vertauscht.

Diese Ergebnisse sind unter der stillschweigenden Voraussetzung gewonnen, dass eine Spiegelung durchaus nicht stattfindet, dass also die Oberfläche vollkommen matt oder rauh ist. Und für diese werden sie auch durch ausgedehnte Beobachtungen des Hrn. Ångström[4]) bestätigt, welche derselbe in dem physikalischen Institute in Strassburg über die Zerstreuung strahlender Wärme machte. Er stellte durch Berussung mit verschiedenartigen Stoffen oder durch Absetzen aus einer Suspension vollkommen matte oder rauhe Oberflächen her, welche selbst bei grossem Einfallswinkel keine Spiegelung erkennen

1) Möller, experimentelle Untersuchung des Lichtemanationsgesetzes glühender Körper. Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. **24.** p. 266. 1885.

2) Lommel, die Photometrie der diffusen Zurückwerfung. Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. **36.** p. 473. 1889.

3) p. 488 u. 489.

4) Ångström, über die Diffusion der strahlenden Wärme von ebenen Flächen. Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. **26.** p. 253. 1885.

Digitized by Google

liessen, und fand bei ihnen jene Sätze mit guter Annäherung bestätigt. Andere Stoffe, wie Papier und gegossener Gyps liessen dagegen eine vermehrte Zurückwerfung in der Richtung der Spiegelung erkennen.

Ueber derartige nicht vollkommen matte Körperoberflächen, die man als matte und glatte bezeichnen kann, erstreckt sich das Giltigkeitsbereich der Lommel'schen Formel nicht. Bei solchen Flächen hat vielmehr noch die Neigung ν der Einfalls- gegen die Ausfallsebene einen wesentlichen Einfluss. Denkt man sich unter diesen Ebenen nicht je eine unbegrenzte Ebene, sondern nur den rechten Winkel, dessen einer Schenkel die Normale des fraglichen Flächenelementes ist, dessen anderer Schenkel daher in diesem erweiterten Elemente liegt, und welcher rechte Winkel den einfallenden, beziehungsweise den ausfallenden Strahl in sich einschliesst, so bilden die Einfalls- und Ausfallsebenen einen Winkel ν, der zwischen 0 und 180° schwankt und das *Azimuth* beider Strahlen heissen mag. Dieses Azimuth ist nach Lommel's Formel ohne Einfluss; es muss nach ihr bei bestimmt gegebenem Einfallswinkel dieselbe Helligkeit herrscht in allen Richtungen desselben Ausfallswinkels, welche Richtungen einen Umdrehungskegel bilden. Dies gilt nach Angström nahezu für Wärmestrahlung durch rauhe, nicht aber bei nur matten Flächen. wie bei gegossenem Gyps und Briefpapier. In Uebereinstimmung mit dem letzteren ist nach meinen Versuchen mit gegossenem Gyps unter den Richtungen jenes Kegels die Helligkeit am grössten bei dem Strahle, welcher dem gespiegelten am nächsten liegt ($\nu = 180°$), und am kleinsten bei demjenigen, welcher dem einfallenden am nächsten liegt ($\nu = 0°$). So ergab sich für $\varepsilon = 75°$ und $\alpha = 75°$ die Helligkeit $H = 2{,}04$ für $\nu = 180°$ und $H = 0{,}22$ für $\nu = 0°$, wenn die Helligkeit bei senkrechter Bestrahlung und senkrechtem Beschauen ($\varepsilon = \alpha = 0°$) als Einheit angenommen wird. Während ferner bei Angström's Versuchen an rauhen Oberflächen sich die ausgestrahlte Wärmemenge nur wenig änderte, wenn ε und α miteinander vertauscht wurden, fand ich bei Gyps eine starke Aenderung der Helligkeit bei dieser Vertauschung. So ergab sich bei $\nu = 180°$. wenn also der einfallende und der ausfallende Strahl auf entgegengesetzten Seiten der Flächennormale lagen, für $\varepsilon = 15°$.

Digitized by Google

und $\alpha = 75^0$, $H = 0{,}83$, dagegen für $\varepsilon = 75^0$ und $\alpha = 15^0$, $H = 0{,}22$; und für $\varepsilon = 0^0$ und $\alpha = 75^0$, $H = 0{,}76$, dagegen für $\varepsilon = 75^0$ und $\alpha = 0^0$, $H = 0{,}24$. Ein kleiner Einfalls- und ein grosser Ausfallswinkel brachte also eine grössere Helligkeit hervor, als ein grosser Einfalls- und ein kleiner Ausfallswinkel. An der Grenze war bei streifender Bestrahlung ($\varepsilon = 90^0$) und senkrechtem Beschauen ($\alpha = 0^0$) natürlich $H = 0$, aber bei streifendem Beschauen ($\alpha = 90^0$) und senkrechter Bestrahlung ($\varepsilon = 0^0$) herrschte noch die beträchtliche Helligkeit $H = 0{,}59$. Die beiden auf Messung beruhenden Curven der späteren Figur 2 müssten gleich sein, wenn ε und α vertauschbar wären; sie sind aber sehr verschieden.

Zur *Erklärung der Strahlenzerstreuung durch matte Körperoberflächen* dienten zwei Anschauungen. Die eine ist die erwähnte des Eindringens der Erschütterung durch den Strahl bis zu einer gewissen Tiefe, und des Ausstrahlens dieser Erschütterung aus der durchdrungenen Körperschicht nach allen Richtungen. Diese Anschauung ist gestützt durch die Farbe, welche die matten Körperoberflächen besitzen, sowie durch mannigfache Versuche, so auch durch die von Ångström[1]), nach welchen die Diffusion mit der Dicke der auf eine zuvor berusste Fläche aufgelegten rauhen Schicht bis zu einer gewissen Grenze zunimmt; so war sie z. B. bei Magnesiumoxyd bei einer Dicke von 0,26 mm unter sonst gleichen Umständen etwa doppelt so gross als bei einer Dicke von nur 0,05 mm.

Auf eine andere Anschauung stützte Bouguer[2]) eine ausgebildete Theorie der Lichtzerstreuung. Er dachte sich die matte Körperoberfläche durch eine grosse Anzahl kleiner ebener spiegelnder Flächenelemente gebildet, die nach allen Richtungen gelagert sind. Die Gesammtgrösse dieser Flächen von einer gewissen Richtung ist am grössten in der Richtung der Gesammtoberfläche und nimmt ab bei zunehmendem Winkel gegen dieselbe, sodass eine vorherrschende Spiegelung in dem Sinne der Wirkung der Gesammtoberfläche eintritt. Um die Grösse der Flächenelemente in den verschiedenen Richtungen zu bestimmen, hat Bouguer für verschiedene Körper die Hellig-

1) A. a. O. p. 278. Vgl. auch Quincke, über die optischen Eigenschaften der Metalle. Pogg. Ann. d. Ph. u. Ch. **29.** p. 368. 1863.

2) Traité d'optique, p. 161 ff.

Digitized by Google

keiten gemessen, welche bei (nahezu) übereinstimmender Bestrahlungs- und Sehrichtung ($\nu = 0^0$, $\varepsilon = \alpha$) stattfindet. Indem dann, entsprechend seiner Annahme, nur die auf dieser Richtung senkrechten Flächenelemente, und zwar stets unter demselben Ein- und Ausfallswinkel von 0^0 zur Wirkung kommen, ist mit der hervorgebrachten Helligkeit H die Gesammtgrösse der so gelagerten Flächenelemente proportional, und zwar derjenigen, welche in einem so grossen Theile der Gesammtfläche enthalten sind, dass er eine gewisse unveränderliche Bildgrösse auf der Netzhaut erzeugt. Soll diese gewisse, aber willkürliche Bildgrösse durch die an der Stelle des betrachteten Flächenelementes befindliche, auf dem Sehstrahle senkrechte Flächeneinheit hervorgebracht werden, so wird sie durch den Theil $1 : \cos\varepsilon$ der betrachteten Fläche hervorgebracht, da der Sehstrahl mit ihr den Winkel $\alpha = \varepsilon$ bildet. Auf die Flächeneinheit der betrachteten Fläche geht demnach eine mit $H : (1 : \cos\varepsilon) = H\cos\varepsilon$ proportionale Menge jener auf dem Sehstrahle senkrechten Elemente. Diese Grössen $H\cos\varepsilon$ dienen daher als Maass der Gesammtgrösse der auf der Flächeneinheit der betrachteten Fläche befindlichen Elemente von einer gewissen Stellung, die unter dem Winkel ε gegen die Gesammtfläche geneigt ist. Bouguer trägt nun diese Grössen in der Einfallsebene auf den Linien der zurückgeworfenen Strahlen auf und erhält dadurch eine Curve, welche er die Zählcurve der Rauhigkeiten (numératrice des aspérités) nennt. Dieselbe hat eine angenähert elliptische Gestalt, mit der Flächennormale als grossen Axe. Mittels dieser Curve löst er rein geometrisch eine Anzahl von Aufgaben, wie z. B. eine solche über die Sehrichtung der grössten Helligkeit bei einem gegebenen einfallenden Strahle, und geht dabei von der Annahme aus, dass bei gegebenem einfallendem und ausfallendem Strahle nur die auf der Halbirungslinie des Winkels dieser beiden Strahlen senkrechten Flächenelemente (spiegelnd) wirken, dass also der einfallende und der ausfallende Strahl ohne Aenderung der Helligkeit vertauscht werden dürfen. Dass bei glatten und matten Körperoberflächen diese Vertauschbarkeit in Wirklichkeit nicht besteht, wie vorhin mitgetheilt wurde, zeigt, dass für sie die Theorie der einfachen Spiegelung nicht genügt, wie auch die des Eindringens der Strahlen nicht ge-

Digitized by Google

nügte. Da aber solche Flächen bei grösseren Einfallswinkeln eine deutliche Spiegelung zeigen, so müssen spiegelnde Flächenelemente vorhanden sein. Die angeführte Beobachtung, wonach die Helligkeit grösser ist bei kleinem Einfalls- und grossem Ausfallswinkel, als im umgekehrten Falle, erklärt sich aber leicht durch gegenseitige Beeinflussung der Rauhigkeiten, insbesondere dadurch, dass im ersten Falle, also bei steilerem Auftreffen, die Strahlen in die Vertiefungen der Rauhigkeiten eindringen und durch mehrfache Zurückwerfung nach allen Richtungen zerstreut werden, dass dagegen im zweiten Falle die Vertiefungen zum Theil im Schatten liegen. Indem ferner Bouguer die Menge des zurückgeworfenen Lichtes nur von der Richtung der Halbirungslinie des Winkels des ein- und des ausfallenden Strahles, nicht aber von der Grösse dieses Winkels abhängig sein lässt, vernachlässigt er die Thatsache, dass bei grossem Einfallswinkel die Spiegelung viel stärker ist, als bei kleinem, obgleich er sie an anderer Stelle bei reinen Spiegeln messend nachweist. Seine beschränkten Versuche bei matten Flächen führten ihn nicht auf die Widersprüche seiner Theorie mit der Wirklichkeit, da er nur bei ineinanderliegenden ein- und ausfallendem Strahle beobachtete.

Wir kommen also zu dem Ergebnisse, dass bei matten Körperoberflächen sowohl ein Eindringen der Lichtstrahlen, als eine zerstreuende Spiegelung an kleinen Flächenelementen stattfindet. Diese Umstände sind aber bei dem wechselnden Grade der Rauhigkeit und bei den wechselnden Gestalten der Erhöhungen so mannigfach, dass in jedem einzelnen Falle nur Beobachtungen Aufschluss über die Verhältnisse liefern.[1])

So mögen in Folgendem die Beobachtungen mitgetheilt werden, welche ich im Jahre 1883 unter Beihülfe meines Sohnes Otto an gegossenem Gyps ausgeführt habe, sowie die Helligkeitsflächen, welche sich aus diesen Beobachtungen ergaben.[2])

---

1) Das aus Suspension niedergeschlagene Magnesiumoxyd dient als Hauptbeispiel für Körper mit vollkommen matten Oberflächen, welche am besten den Lambert'schen Gesetze folgen, gegossener Gyps als Beispiel für theilweise spiegelnde Körper. Es ist dies begreiflich, da Magnesiumoxyd amorph, Gyps krystallinisch, d. i. aus lauter kleinen Kryställchen gebildet ist.

2) Ich habe hier noch zwei Arbeiten anzuführen, auf welche ich erst nach der ersten Veröffentlichung dieser Abhandlung aufmerksam ge-

Digitized by Google

Die Lichtzerstreuung durch gegossenen Gyps.

Ich liess mir zwei gleiche quadratische Platten aus feinstem weissem Gyps von 25 cm Seite giessen, und beleuchtete sie im sonst dunklen Zimmer mit je einer Stearinkerze von 6 auf das Pfund, deren Flammen ich durch Biegen des Dochtes in das Innere der Flamme vergrössern konnte, und die ich auf möglichst gleichen Flammenhöhen hielt. Als Einheit der Helligkeit nahm ich die Helligkeit an, unter welcher eine solche Gypsplatte erschien bei senkrechter Beleuchtung durch ein Licht im Abstande von 1 Meter und bei senkrechtem Beschauen ($\varepsilon = \alpha = 0^0$). Die Bestrahlungs- und Sehrichtung konnten in Wirklichkeit nicht ganz zusammenfallen; aber da die Helligkeit bei kleinen Abweichungen des Einfalls- und Ausfallswinkels ε und α von 0^0 sich nur wenig ändert, konnten beide Winkel gleich und als 0^0 angenommen werden. Der Abstand des beschauenden Auges von der Platte ist ohne Einfluss auf die Helligkeit. Das Licht wurde durch einen Schirm vom Auge abgeblendet. Aenderte man den Abstand des Lichtes von der einen Gypsplatte, die wir als die erste (I) bezeichnen wollen, von 1 m zu a m, so wurde, stets bei $\varepsilon = \alpha = 0^0$, die Helligkeit $= 1 : a^2$, und diese diente als Maass der Helligkeit für die zweite Gypsplatte (II). Diese wurde so aufgestellt, dass ihr Rand und derjenige von I sich für das

macht wurde. 1) Seeliger, zur Photometrie zerstreut reflectirender Substanzen (Sitz.-Ber. d. math.-phys. Cl. d. k. bayr. Ak. d. Wiss. p. 201. 1888). Hr. Seeliger hat Messungen an verschiedenen Stoffen, Lehm, Milchglas, Sandstein, Schiefer, Gyps, Porzellan ausgeführt, und zwar bei den Azimuthen von 0 und 180°, und fand, übereinstimmend mit den obigen Beobachtungen, dass das Lambert'sche Gesetz, namentlich bei grossen Ein- und Ausfallswinkeln, nicht gilt, dass bei grossen solchen gegenüberliegenden Winkeln meist eine merkliche Spiegelung eintritt, und dass weder die Theorie des Eindringens des Lichtes, noch die der Spiegelung für sich allein die Erscheinungen erklärt. 2) Messerschmidt, über diffuse Reflexion. (Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. **34.** p. 867. 1888.) Hr. Messerschmidt mass ebenfalls an verschiedenen Substanzen, bei Azimuthen von meist 0 und 180°, und kam zu Ergebnissen, welche mit denen von Hrn. Seeliger und von mir übereinstimmen. — Indem ich nun alle Azimuthe berücksichtigte, und denselben Stoff eingehend untersuchte, konnte ich die bis jetzt nicht ermittelten Helligkeitsflächen in ihren vollen und mannigfaltigen Gestaltungen erhalten.

Digitized by Google

Auge deckten, und dass sie vom Auge unter dem Ausfallswinkel α betrachtet wurde; sie wurde dann von einem zweiten Lichte im Abstande von b m unter dem Einfallswinkel ε beleuchtet. derart, dass das Azimuth (der Winkel der Ein- und der Ausfallsebene) ν war. Die beiden Lichter wurden durch Schirme so abgeblendet, dass jedes nur eine der Platten beleuchtete und dass keines das Auge bestrahlte. Dann wurde die Platte I so lange verschoben, bis die beiden Platten an ihren scheinbar zusammenfallenden Grenzen gleich hell erschienen, also ihre Bilder verschmolzen, und es wurde die Beurtheilung erleichtert durch eine vor das Auge gehaltene Blende mit einer Oeffnung, durch welche man nur kleinere, nahezu gleich gross erscheinende Theile beider Platten erblickte. Indem man dann den Abstand der Platte I von dem Lichte mass und $= a$ fand, war die Helligkeit beider Platten $= 1 : a^2$, und die Helligkeit H der II würde bei einem Lichtabstande $= 1$ m gleich $H = b^2 : a^2$ sein. Dies ist aber die gewünschte Grösse, nämlich die Helligkeit, in welcher die Platte II bei dem Einfallswinkel ε, dem Ausfallswinkel α und dem Azimuth ν, beleuchtet durch ein Licht im Abstande von 1 m, erscheint.

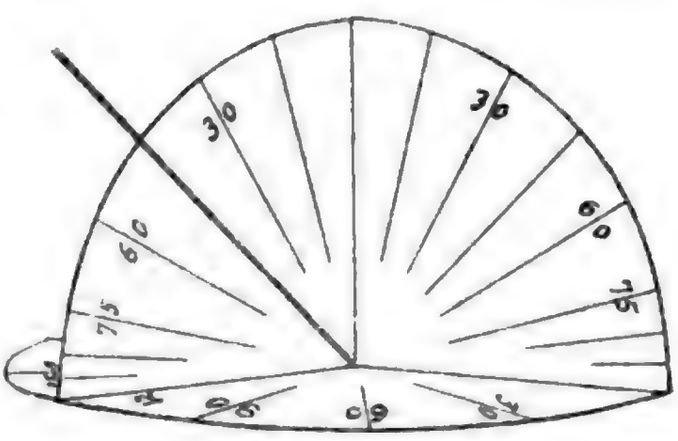


Fig. 1.

Um diese letzteren drei Winkel zu messen, oder vielmehr bestimmte Grössen derselben herzustellen, schnitt ich aus Carton eine Kreisscheibe von etwa 18 cm Halbmesser aus, schnitt dieselbe nach der einen Hälfte eines Durchmessers ganz, nach der anderen halb durch, und ebenfalls halb nach einem auf jenem Durchmesser senkrechten Halbmesser, sodass man durch Umbiegen eine körperliche Ecke herstellen konnte (Fig. 1), von welcher zwei Seiten und zwei Winkel rechte waren, die dritte Seite und der dritte Winkel aber, die einander gleich waren, sich von 0 bis 180° verändern konnten. Indem ich nun diese veränderliche Seite auf die Gypsplatte auflegte, bildete die nicht in ihr liegende Kante die Flächennormale,

die durch sie begrenzten rechtwinkligen Seiten wurden als Ein- und Ausfallsebene benutzt, und die dritte veränderliche Seite gab ihr Azimuth an. Indem die Azimuthwinkel von 30 zu 30°, die Ein- und Ausfallswinkel von 15 zu 15° getheilt waren und ausserdem $82^1/_2$ und $86^1/_4{}^0$ anzeigten, und indem eine im Scheitel befestigte Schnur in jenen Ebenen nach dem Auge und nach dem Lichte geführt wurde, gab sie den Aus- und den Einfallswinkel, der Grundhalbkreis aber das Azimuth an. Der bewegliche rechte Winkel wurde zeitweilig durch angeklebte Papierstreifen auf ein bestimmtes Azimuth fest eingestellt, für welches dann nacheinander alle Messungen vorgenommen wurden.

Auf diese Weise wurde innerhalb der angegebenen Werthe von ν, α, ε die Helligkeiten gemessen, dabei für dieselben Winkel meist 2, manchmal mehr, selten nur eine Einstellung vorgenommen. Es ergab sich dabei z. B. bei $\nu = 30°$, $\varepsilon = 30°$, $\alpha = 75°$ für die Platte II der Abstand des Lichtes von ihr $b = 1{,}225$ m; dann wurde die Platte I (bei senkrechtem Bestrahlen und Beschauen) so lange verschoben, bis ihr Bild mit dem von II verschmolz, worauf die Messung den Abstand ihres Lichtes von ihr $a = 1{,}465$ m ergab. Die Helligkeit von II wäre dann bei dem Lichtabstande = 1 m selbst $H = (1{,}225 : 1{,}465)^2 = 0{,}701$ gewesen. Eine zweite Einstellung lieferte $a = 1{,}225$ m, $b = 1{,}405$ m, daher $H = 0{,}762$.

Um ein Maass für die erlangte *Genauigkeit* zu erhalten, stellte ich die zwei Gypsplatten nebeneinander, und setzte sie an der Grenzkante der senkrechten Beleuchtung durch dasselbe Licht aus. Ich liess nun die eine verschieben, bis die Bilder beider verschmolzen, mass die Abstände der beweglichen und fand dieselben schwankend zwischen den äussersten Grenzen 0,746 und 0,774 m, ihre Helligkeit also zwischen $(1 : 0{,}746)^2$ und $(1 : 0{,}774)^2$, d. h. zwischen 1,797 und 1,666, also um 0,131. Die verhältnissmässig grösste Schwankung war daher $0{,}131 : 1{,}738 = 0{,}075$, wobei 1,738 die mittlere Helligkeit war; die grösste Abweichung vom Mittel war aber 0,072 und die verhältnissmässige $= 0{,}072 : 1{,}738 = 0{,}0406$. Der mittlere verhältnissmässige Fehler ergab sich = 0,0196. Grösser war die Unsicherheit bei Anwendung von zwei Lichtern, deren Verschiedenheit dann mitwirkte: die Abweichung zweier Messungen voneinander

Digitized by Google

konnte dann bis auf 0,1 der Helligkeit steigen, in ganz seltenen Fällen bis auf 0,15. Im Mittel betrug die verhältnissmässige Abweichung zweier Messungen voneinander 0,06, daher die Abweichung vom Mittel 0,03. Wenn demgegenüber schon Helligkeitsunterschiede von 0,01 und kleiner beobachtet werden konnten, nämlich bei einem schwachgrauen Ringe auf weissem Grunde, der auf einer sich rasch drehenden weissen Scheibe durch einen schwarzen Strich hervorgebracht wurde, so ist zu beachten, dass hierbei nur eine Lichtquelle zur Wirkung kommt, und dass für eine solche Figur eines beiderseits in Weiss eingeschlossenen Ringes das Auge besonders empfindlich ist.

Bei den angegebenen nicht grossen Genauigkeiten der Messung musste die *Ausgleichung* um so sorgfältiger vorgenommen werden. Dies geschah nach dem Gesetze der Stetigkeit in geometrischer Weise. Man kann nämlich nach dem Vorgange Bouguer's Helligkeitsflächen bilden und zwar in verschiedener Weise. Trägt man für einen bestimmten einfallenden Strahl, also bei unveränderlichem ε, auf jedem von demselben Punkte F der Fläche ausgehenden ausfallenden Strahle die Helligkeit H auf, unter welcher die Fläche in ihm erscheint, so bilden die Endpunkte dieser Strecken H eine Fläche, die *Helligkeitsfläche*. Nach dem Lambert'schen Gesetze wäre diese Helligkeit unveränderlich $= \cos \varepsilon$, also die Helligkeitsfläche eine Halbkugel von diesem Halbmesser. Trägt man dagegen auf jenen Strahlen die von demselben Flächenelemente, das wir als Flächeneinheit annehmen, ausgestrahlten Lichtmengen auf, welche $= H \cos \alpha$ sind, so würde man eine andere *Fläche*, die *der ausgestrahlten Lichtmengen* erhalten, und diese wäre nach dem Lambert'schen Gesetze wieder eine Kugel, welche aber die Fläche in F berührte und den Halbmesser jener Helligkeitshalbkugel zum Durchmesser hätte. Endlich kann man von F aus einen festen ausfallenden Strahl ziehen, dem also ein unveränderliches α zukommt, und auf jeden nach F gezogenen einfallenden Strahle bei unveränderlicher Stärke desselben, die Helligkeit auftragen, unter welcher durch seine Wirkung in jener festen Richtung die Fläche erscheint. Man könnte diese die *Beleuchtungsfläche* nennen, weil sie für jede Beleuchtungsrichtung die Helligkeit für eine gewisse Seh-

richtung angibt. Sie unterscheidet sich von der Helligkeitsfläche dadurch, dass sie die beleuchtete Platte in F berührt, während die Helligkeitsfläche sie nach einer ausgedehnten Curve schneidet, weil für streifende Lichtstrahlen die Helligkeit Null wird, für streifende Sehstrahlen aber endlich bleibt. Nach dem Lambert'schen Gesetze wäre auf jedem einfallenden Strahle die Helligkeit $\cos\varepsilon$ aufzutragen, die Fläche würde also eine berührende Kugel vom Durchmesser Eins sein; sie wäre unabhängig von α, oder für jede Lage des ausfallenden Strahles dieselbe. Wollte man endlich noch bei festem ausfallendem Strahle auf jedem einfallenden Strahle die von dem unveränderlichen Flächenelemente ausgestrahlte Lichtmenge auftragen, so müsste man die vorher gefundenen Helligkeiten noch mit $\cos\alpha$ multipliciren. Nach dem Lambert'schen Gesetze erhielte man dann eine berührende Kugel vom Durchmesser $\cos\alpha$. Wir werden in der Folge nur die Helligkeiten, nicht aber die von der Flächeneinheit ausgestrahlten Lichtmengen ins Auge fassen, sodass nur die Helligkeits- und die Beleuchtungsflächen in Betracht kommen.

Diese Flächen sind nun stetige, und mittels ihrer *Stetigkeit* kann man die mit den Beobachtungsfehlern behafteten Messungsergebnisse verbessern. Bei den Helligkeitsflächen ist ε unveränderlich; und legt man eine schneidende Ebene durch die Flächennormale, so erhält man eine Schnittkurve, für deren beide Hälften die Azimuthe ν und $180^0 - \nu$ mit übereinstimmendem, unveränderlichem ν gelten, in welcher sich H nur mit α ändert. Eine solche Curve soll Meridiancurve heissen. Legt man dagegen einen schneidenden Umdrehungskegel mit F als Spitze und der Flächennormale als Umdrehungsaxe, also mit unveränderlichem α, so ändert sich H mit ν. Diese Curve heisse die Kegelcurve. Entsprechend liefert die Beleuchtungsfläche Meridian- und Kegelcurven.

Da H von den 3 unabhängig Veränderlichen ε, α, ν abhängt, so erhält man jene Curven, indem man zwei dieser letzteren Grössen unveränderlich lässt; dann ist H nur noch von der letzten der drei abhängig. Da ε, α, ν Winkel, H ein Strahl, so ist jede der Curven durch Polarkoordinaten gegeben. Trägt man auf den Strahlen die durch Messung erhaltenen H auf, so wird die durch deren zweite Endpunkte gelegte Curve

Digitized by Google

wegen der Messungsfehler nicht stetig sein, und es muss dann eine sich den Beobachtungspunkten möglichst anschliessende stetige Curve gezeichnet werden. Nun erhält man aber dreierlei Curven:

1) wenn ε, ν unveränderlich, die Meridiancurve α H,
2) wenn α, ν unveränderlich, die Meridiancurve ε H,
3) wenn ε, α unveränderlich, die Kegelcurve ν H.

Die letztere Curve befindet sich auf einem Umdrehungskegel und nimmt zweierlei Gestalten an, indem entweder das unveränderliche ε einen festen einfallenden Strahl bezeichnet, daher die Curve auf dem Kegel α ν liegt, oder indem α einen festen ausfallenden Strahl bezeichnet, und daher die Curve auf dem Kegel ε ν liegt. Die bestimmenden Elemente ν, H sind aber beidesmal dieselben. Man erhält daher wesentlich doch nur dreierlei Curven, die beiden Meridiancurven α H und ε H, und die Kegelcurve ν H. Wenn man eine dieser Curven, z. B. die einem bestimmten ε und ν zugehörige α H stetig an die Beobachtungspunkte angeschmiegt hat, so ist für jeden Strahl dieser Curve ein System von 4 zusammengehörigen Werthen ε, α, ν, H festgesetzt. Die Curven ε H und ν H enthalten aber den Werth von H für denselben Strahl, und müssen für ihn denselben Werth von H liefern. Dadurch entsteht die schwierige Aufgabe, drei Gruppen von Curven α H, ε H, ν H zu zeichnen, welche sich den Beobachtungspunkten möglichst anschliessen, stetig sind, und in denen die drei zu denselben α, ε, ν gehörigen H dieselben sind. Die Anzahl der Curven hängt von den gewählten Intervallen ab. Für die Messung wählte ich meist solche von 30°, für die Zeichnung meist 15°; bei der Messung nahm ich für ε und α die Winkel 0, 30, 60, 75, $82^1/_2$, $86^1/_4$, 90° — wobei der letztere Winkel als Grenzwinkel galt, welcher nur durch stetige Verlängerung

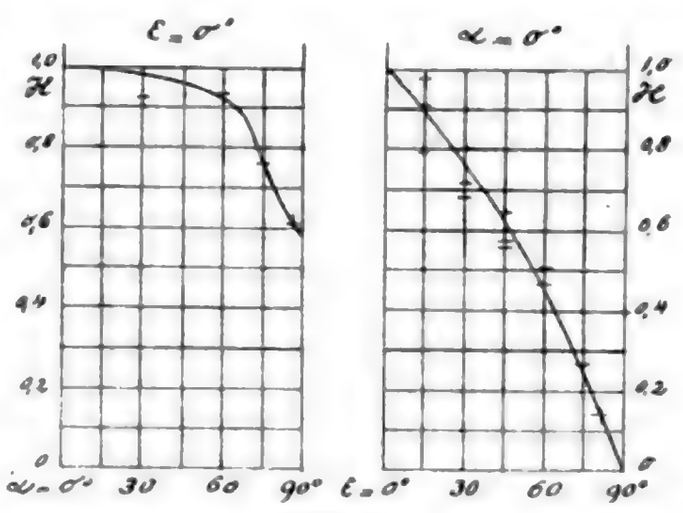


Fig. 2.

Digitized by Google

erreicht wurde —, für ν die Winkel 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180°. Ich verzeichnete 41 solcher Curven mit ihren Polarcoordinaten, also wirkliche Meridiancurven, und die Kegelcurven in der Abwickelung der Kegel. Ich fand aber, dass dabei die Empfindlichkeit des Blickes für Stetigkeit nicht so gross war, als zu wünschen, und ging daher zu rechtwinkeligen Coordinaten über. Ein unveränderliches H liefert bei Polarcoordinaten einen Kreis, bei rechtwinkeligen eine gerade Linie. Die Abweichungen von einer Geraden können feiner empfunden werden, als die von einem Kreise, und auch bei anderen Curven die Stetigkeit mittels rechtwinkeliger Coordinaten feiner, als mittels Polarcoordinaten.

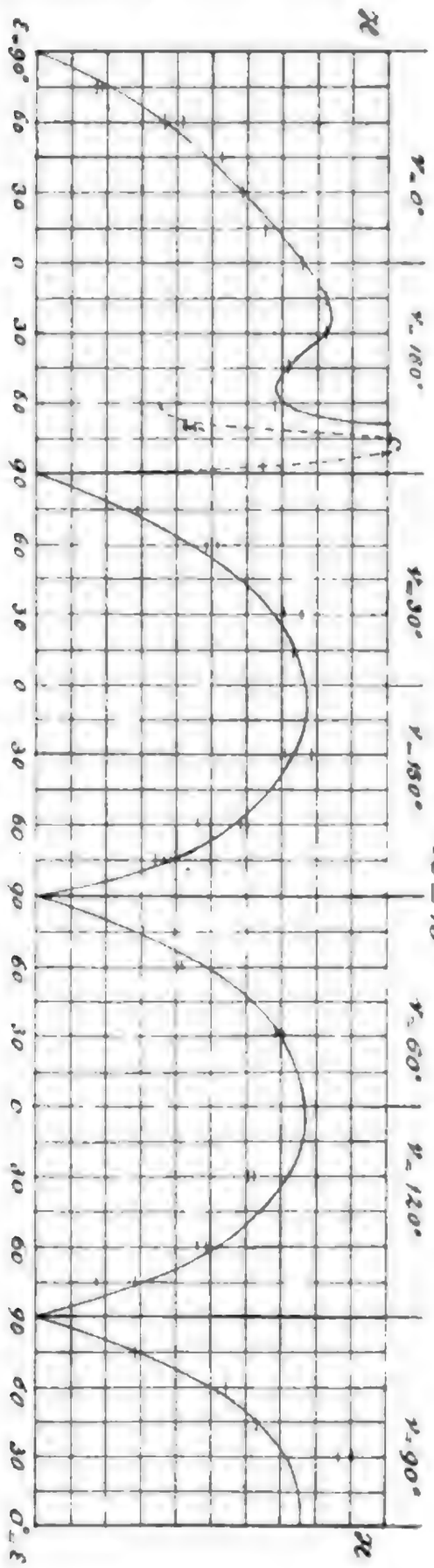


Fig. 3.

Um eine Vorstellung der letzteren Curven zu geben, habe ich neben einige abgebildet. Fig. 2 gibt die beiden wichtigsten, die für $\varepsilon = 0^0$, also für den normal einfallenden Strahl, für welchen die Helligkeitsfläche eine Umdrehungsfläche, daher ν ohne Einfluss ist, und die für $\alpha = 0^0$, also für den normal ausfallenden Strahl, für welchen die Beleuchtungsfläche ebenfalls eine Umdrehungsfläche und ν ohne Einfluss ist. Fig. 3 gibt die Reihe der Curven εH für $\alpha = 75^0$ und für ν der Reihe nach $= 0$ und 180, 30 und 150, 60 und 120, 90°. Die

Digitized by Google

Ordinaten H sind für die angegebenen Werthe der ε verzeichnet, und es sind die gemessenen Werthe von H durch kleine Querstriche angedeutet. Man erhält dadurch eine Vorstellung von dem Grade der Genauigkeit. Dabei zeigt sich, dass die Beobachtungen für $\alpha = 75^0$, $\nu = 90^0$, $\varepsilon = 30^0$ stark von der verzeichneten Curve abweichen, sodass diese Beobachtung unbrauchbar wird; vielleicht waren hierbei die Lichter zu sehr ungleich geworden. Bei $\nu = 180^0$ tritt die hervorragende Wirkung der Spiegelung hervor; die Curve konnte an dieser Stelle theilweise nur mit halben Ordinaten angegeben werden. Solcher Reihen wurden 23 verzeichnet. Auch diese Curven mussten, wie die für die Polarcoordinaten, so gezogen werden, dass sie sich den Beobachtungspunkten möglichst anschlossen, dass sie stetig waren und dass jede Ordinate H, die in jeder der 3 Gruppen vorkommt, also im Allgemeinen und wenigstens dreimal, jedesmal denselben Werth erhielt. Dadurch wird auch der Uebergang der benachbarten Curven ineinander stetig.

Nach diesen ausgeglichenen Curven sind nun die folgenden Tabellen für die Werthe von H gebildet, und zwar jede einzelne für ein unveränderliches ε, dagegen für wechselnde α und ν, welche Winkel die Eingänge bilden. Jede Tabelle dient also unmittelbar zur Construction einer der Helligkeitsflächen. Die Werthe von cos ε, welche die Werthe von H nach dem Lambert'schen Gesetze bilden, sind beigefügt, so dass man die Abweichung von diesem Gesetze unmittelbar erkennen kann. Es ist noch die Tabelle für $\varepsilon = 54^0 44'$ zugefügt, weil dies der Einfallswinkel gegen die Grundriss- und die Aufrissebene der technischen Zeichnungen ist, wenn man, wie hier gebräuchlich, die Projectionen des Lichtstrahls unter 45^0 gegen die Projectionsaxe geneigt annimmt.

Tabelle der Helligkeiten H für die Einfallswiukel ε, die Ausfallswinkel α und die Azimuthe ν.

α	0^0	15	30	45	60	75	$82\frac{1}{2}$	$86\frac{1}{4}$	90
$\varepsilon = 0^0$	1.00	0.99	98	96	93	76	65	62	59

Digitized by Google

$\varepsilon = 15^0$ $\cos\varepsilon = 0{,}97$

α	$\nu=0^0$	30	60	90	120	150	180
0^0	0,90	90	90	90	90	90	90
15	91	91	91	91	91	91	91
30	93	93	93	93	93	93	93
45	94	93	92	92	92	93	94
60	91	90	88	89	90	91	92
75	68	74	75	76	76	77	83
$82\frac{1}{2}$	62	63	63	63	63	65	68
$86\frac{1}{4}$	59	60	61	61	61	62	64
90	56	57	58	59	59	60	60

$\varepsilon = 30^0$ $\cos\varepsilon = 0{,}87$

α	$\nu=0^0$	30	60	90	120	150	1
0^0	0,76	76	76	76	76	76	
15	77	77	77	77	77	76	
30	80	80	79	79	79	78	
45	82	82	81	80	81	83	
60	78	78	78	78	79	86	
75	60	68	71	72	72	74	
$82\frac{1}{2}$	53	61	64	64	65	67	
$86\frac{1}{4}$	50	57	61	62	62	64	
90	48	53	58	58	58	60	

$\varepsilon = 45^0$ $\cos\varepsilon = 0{,}71$

α	$\nu=0^0$	30	60	90	120	150	180
0^0	0,62	62	62	62	62	62	62
15	62	62	62	62	62	61	60
30	63	63	63	63	62	62	62
45	63	63	63	63	63	66	87
60	60	63	64	65	66	74	94
75	50	58	62	63	64	67	72
$82\frac{1}{2}$	44	53	59	60	61	65	69
$86\frac{1}{4}$	42	49	57	58	59	64	68
90	40	46	55	56	58	62	67

$\varepsilon = 54^0\,44'$ $\cos\varepsilon = 0{,}58$

α	$\nu=0^0$	30	60	90	120	150	1
0^0	0,52	52	52	52	52	52	
15	51	51	51	51	50	50	
30	51	51	51	50	50	49	
45	50	51	52	52	52	54	
60	48	51	54	54	55	62	
75	42	48	53	54	56	61	
$82\frac{1}{2}$	37	45	52	53	56	61	
$86\frac{1}{4}$	34	42	51	52	55	61	
90	32	38	50	51	55	61	

$\varepsilon = 60^0$ $\cos\varepsilon = 0{,}50$

α	$\nu=0^0$	30	60	90	120	150	180
0^0	0,47	47	47	47	47	47	47
15	46	46	46	46	45	44	43
30	45	45	45	44	43	43	42
45	43	44	46	46	46	48	52
60	41	45	48	48	49	55	98
75	37	43	48	49	52	58	70
$82\frac{1}{2}$	33	40	48	49	53	59	65
$86\frac{1}{4}$	32	37	47	49	53	60	64
90	28	35	47	48	53	60	63

$\varepsilon = 75^0$ $\cos\varepsilon = 0{,}26$

α	$\nu=0^0$	30	60	90	120	150	1
0^0	0,24	24	24	24	24	24	
15	23	23	23	23	23	23	
30	22	22	22	22	22	21	
45	21	22	22	22	23	24	
60	21	24	25	25	26	30	
75	22	24	28	28	31	38	2
$82\frac{1}{2}$	21	24	28	29	33	43	2
$86\frac{1}{4}$	19	23	30	31	35	45	1
90	16	22	30	32	36	47	1

$\varepsilon = 82\frac{1}{2}^0$ $\cos\varepsilon = 0{,}13$

α	$\nu=0^0$	30	60	90	120	150	180
0^0	0,13	13	13	13	13	13	13
15	13	13	13	13	13	13	13
30	12	12	12	12	11	11	11
45	11	11	11	11	12	12	12
60	10	12	13	13	14	16	22
75	12	12	15	16	16	25	1,90
$82\frac{1}{2}$	11	12	16	17	18	29	5,00
$86\frac{1}{4}$	10	12	17	18	20	32	5,21
90	08	11	17	18	22	35	2,60

$\varepsilon = 86\frac{1}{4}^0$ $\cos\varepsilon = 0.07$

α	$\nu=0^0$	30	60	90	120	150	1
0^0	0,07	07	07	07	07	07	
15	07	07	07	07	07	07	
30	06	06	06	06	06	06	
45	05	05	05	05	05	05	
60	05	06	07	07	07	08	
75	06	07	08	09	10	12	1
$82\frac{1}{2}$	06	07	09	09	10	15	14
$86\frac{1}{4}$	05	06	09	09	11	16	14
90	04	06	09	09	11	18	14

In Fig. 4 sind von den Helligkeitsflächen die Meridiane der Einfallsebenen, also für $\nu = 0$ und $= 180^0$ angegeben, und zwar für $\varepsilon = 0$, 30, 60, 75, $82^1/_2{}^0$; die gestrichelten Halb-

Digitized by Google

kreise sind mit den Halbmessern cos ε verzeichnet, gehören also den Helligkeitsflächen an, welche dem Lambert'schen Gesetze entsprechen und Halbkugeln sind.

Die Tabellen für die Beleuchtungsflächen, also mit unveränderlichem α, bildet man aus den vorigen. In Fig. 5 sind die Meridiane der Ausfallsebenen für diese Flächen für $\alpha = 0$ und $= 60^0$ verzeichnet; die gestrichelten Kreise gehören den Beleuchtungsflächen nach Lambert an, welche gleiche von α unabhängige Vollkugeln vom Halbmesser 1 bilden.

Die beigefügte Tafel gibt die photographischen Nachbildungen der Modelle von vier Helligkeitsflächen für $\varepsilon = 0, 30, 60, 82^1/_2{}^0$, welche mein Assistent, Hr. C. Tesch, ausgeführt hat. Es wurden die Meridiane in den angegebenen Intervallen von 30^0 ausgeschnitten und durch Kegel verbunden, welche bei den drei ersten Modellen mit $\alpha = 30$ und 60^0, bei dem letzten mit $\alpha = 82^1/_2{}^0$ gebildet sind. Auf Meridianen und Kegeln sind auch die kreisförmigen Schnitte mit den Helligkeitskugeln Lambert's (von den Halbmessern cos ε) aufgezeichnet. Zur leichten Unterscheidung sind die Meridian- und Kegelcurven der wirklichen Helligkeitsflächen nach innen

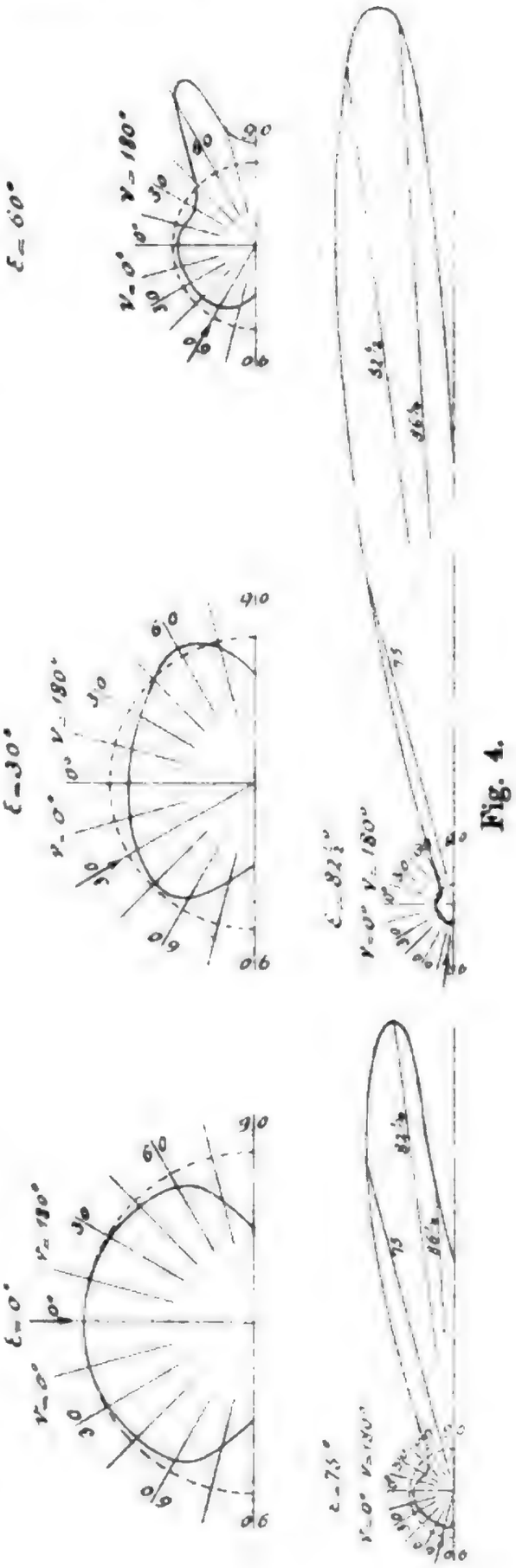


Fig. 4.

weiss gelassen, die der Lambert'schen nach innen schwarz angelegt. Der einfallende Lichtstrahl ist durch einen Draht mit Pfeilspitze bezeichnet.

Aus diesen Ergebnissen sind Folgerungen über den Vorgang der Lichtzerstreuung durch gegossenen Gyps und durch matte, aber nicht rauhe Oberflächen überhaupt in der Einleitung gezogen worden. Ueber die erfahrungsmässige Stärke der Lichtzerstreuung durch gegossenen Gyps kann man aus den Tabellen, oder auch aus den Figuren und Modellen, folgende Schlüsse ziehen.

1. Bei unveränderlichem Einfallswinkel ε und bei wechselnden Ausfallswinkeln α von 0 bis 60° ist die Helligkeit eine ziemlich gleichförmige und zwar meist etwas kleiner, als nach dem Lambert'schen Gesetze.

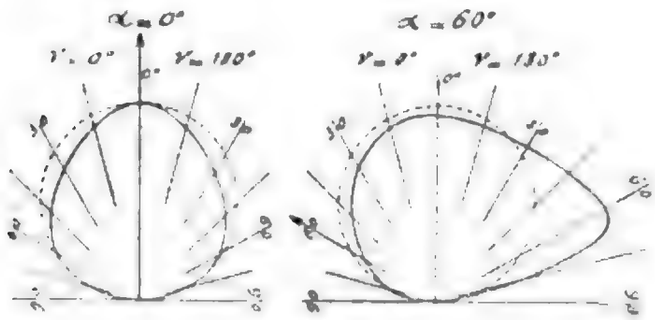


Fig. 5.

2. Nimmt dann α weiter von 60 bis 90° zu, so nimmt die Helligkeit im allgemeinen ab. und erreicht in dieser Grenze von $\alpha = 90°$ oder bei streifendem Sehen ungefähr 0,6 derjenigen bei $\alpha = 0°$.

3. Auf der dem einfallenden Strahle gegenüberliegenden Seite, also auf der Seite der Spiegelung ist die Helligkeit grösser als an den entsprechenden Stellen (von gleichem α) auf derselben Seite.

4. Die Spiegelung wird um so deutlicher und stärker, je grösser der Einfallswinkel ε ist. Bei $\varepsilon = 45°$ und noch mehr bei 60° ist sie durch grössere Helligkeit, noch nicht aber durch ein deutliches Spiegelbild oder durch Glanz bemerkbar. Die grösste Helligkeit H beträgt bei $\varepsilon = 60°$ schon 1,03, während die mittlere etwas kleiner als cos ε oder 0,5 ist, und dies findet statt bei $\nu = 180°$ und $\alpha = 67°$, also bei einem Ausfallswinkel, der grösser als der Einfallswinkel (60°) ist. Auch bei einem Azimuthe, das kleiner als 180°, ist noch eine deutliche Lichtverstärkung zu bemerken, und zwar bis zu $\nu = 162°$. Bei $\varepsilon = 75°$ ist eine deutliche Spiegelung mit Glanz sichtbar. und zwar von $\alpha = 73$ bis 90°, am stärksten mit $H = 2{,}2$ bei

Digitized by Google

$\alpha = 79^0$ ($> 75^0$), während $\cos\varepsilon = 0{,}26$. Bei $\varepsilon = 82^1/_2{}^0$ reicht die Spiegelung von $\alpha = 73$ bis 90^0, und ist am grössten mit $H = 5{,}2$ bei $\alpha = 85^0$, während $\cos\varepsilon = 0{,}13$. Bei $\varepsilon = 86^1/_4{}^0$ reicht die Spiegelung von $\alpha = 78^1/_2$ bis 90^0, und ist am grössten mit $H = 14{,}4$ bei $\alpha = 88^0$, während $\cos\varepsilon = 0{,}07$.

Man bemerkt also, dass die Spiegelung am stärksten ist bei einem Ausfallswinkel α, der immer etwas grösser als der Einfallswinkel ε ist. Nimmt man mit Bouguer an, was auch diese Beobachtungen bestätigen, dass die Fläche der spiegelnden Flächentheilchen um so grösser wird, je kleiner ihr Winkel mit der Gesammtoberfläche, so lässt sich jene Erscheinung, dass bei der stärksten Spiegelung $\alpha > \varepsilon$ ist, leicht erklären. Bei merklicher Spiegelung sind α und ε Winkel, die $> 60^0$ und nicht sehr voneinander verschieden sind. Lässt man nun ε unverändert und α etwas über ε hinauswachsen, so nehmen bei zunehmendem α auch $\alpha - \varepsilon$ und $\alpha + \varepsilon$ zu. Der Winkel der spiegelnden Flächentheilchen gegen die Gesammtoberfläche ist aber $^1/_2\,(\alpha - \varepsilon)$, und die Gesammtgrösse dieser Flächentheilchen nimmt ab, wenn α zunimmt, aber nur wenig, da $(\alpha - \varepsilon)$ stets klein bleibt. Dagegen ist $^1/_2\,(\alpha + \varepsilon)$ der Einfalls- und Ausfallswinkel gegen diese Flächentheilchen, und mit seiner Zunahme nimmt die Stärke der Spiegelung zu, und bekanntlich besonders rasch bei grösseren Einfalls- (und Ausfallswinkeln), wie sie hier vorausgesetzt sind. Diese Zunahme überwiegt daher stets jene Abnahme, sodass die stärkste Spiegelung bei $\alpha > \varepsilon$ stattfindet.

In bezug auf die Nachahmung der Helligkeit in der *Malerei* ergibt sich daher, dass man ziemlich wahrheitsgemässe Ergebnisse erhält, wenn man im allgemeinen das Lambert'sche Gesetz gelten lässt, wenn man ferner bei sehr grossem Ausfallswinkel, besonders in der Nähe der streifenden Sehstrahlen, die Helligkeit auf 0,6 der nach Lambert erhaltenen Helligkeit verkleinert, andererseits aber in der Nähe der Spiegelungspunkte grössere, gegen ihn hin zunehmende Helligkeiten anwendet, die bei wachsendem Einfallswinkel ε in Glanzstellen übergehen.

Es wäre nun zu wünschen, dass weitere Untersuchungen an verschiedenen Stoffen mit wechselnder Beschaffenheit ihrer Oberfläche und auch mit feineren Hülfsmitteln, als sie dem

Digitized by Google

Verfasser zu Gebote standen, ausgeführt, und dass für sie alle die Helligkeitsflächen ermittelt würden. Für die Malerei wären solche Untersuchungen besonders über die Bekleidungsstoffe, Leinwand, Tuch, Seide, Sammt, von grossem Werthe, und weitergehend die Aufstellung von Farbenscalen, die darauf gegründet wären.

Digitized by Google

VIII. *Die Empfindungseinheit zum Messen der Empfindungsstärke, von Christian Wiener.*

Anschliessend an die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Beobachtungen über die Lichtzerstreuung habe ich solche über die *Stärke oder Grösse der Helligkeitsempfindung* angestellt, sowie über ihre Messung durch eine *Empfindungseinheit.*

Als ich diese Arbeiten ausführte, waren mir diejenigen Fechner's über diesen Gegenstand nicht bekannt; und als ich später diese tiefgehenden Untersuchungen kennen lernte, war es mir eine Genugthuung zu finden, dass meine Anschauungen mit den seinigen im wesentlichen übereinstimmten. Ein Unterschied besteht aber, der nämlich, dass Fechner[1]) das Messen der Empfindungsstärke durch den Zusammenhang dieser Stärke mit dem zugehörigen Reize möglich macht, wobei dieser Zusammenhang durch das Weber'sche Gesetz gegeben wird, während ich dieses Messen unabhängig von dem Zusammenhange mit dem zugehörigen Reize vermittels des Zählens der nach und nach aneinander zu fügenden eben merkbaren Empfindungsunterschiede ausführe. Meine Zählweise hat die Eigenthümlichkeit, die vielleicht im ersten Augenblicke als ein Mangel erscheint, dass die Empfindungsstärke, die durch denselben Reiz, z. B. durch eine in bestimmter Weise beleuchtete Gypsplatte bei verschiedenen Menschen, oder auch bei demselben Menschen in verschiedenen Zuständen desselben hervorgebracht wird, verschieden gross sind, oder dass die Maasszahl dieser Empfindungsstärke, d. i. die Anzahl ihrer Empfindungseinheiten, wechselt. Es ist dies aber in der Natur der Sache begründet, denn die Stärke der Empfindung hängt nicht nur von der Stärke des Reizes, sondern auch von der Empfindlichkeit des vom Reize getroffenen Menschen ab. Fechner stellt

1) Fechner, Elemente der Psychophysik. 1860. 2. unveränderte Aufl. 1889.

Digitized by Google

dagegen auf Grund des Weber'schen Gesetzes eine Formel zwischen den Stärken der Empfindung und des zugehörigen Reizes mit unbestimmten Constanten auf.[1]) Dadurch gewinnt er aber nicht den Begriff einer bestimmten Empfindungseinheit, derart dass ihn der Mangel dieser Einheit von Widersachern zum Vorwurf gemacht wird, so von Delbeouf, Kries, F. A. Müller, Zeller.[2]) Der Grad der Empfindlichkeit ist dadurch ausgeschieden; dies muss ich aber für einen Mangel halten, da dieser Grad wesentlich zum Messen der Empfindungsstärke gehört, und seine Ausscheidung daher als eine Verschleierung anzusehen ist.

Noch kurz vor seinem im November 1887 erfolgten Tode hat Fechner in einer Erwiderung auf Angriffe seine psychophysischen Ansichten in einer Weise dargestellt[3]), die mir deutlicher erscheint, als seine früheren Darstellungen. Dabei gibt er auch den Begriff einer Empfindungseinheit an, der, weil er von der Empfindlichkeit unabhängig ist, ein absoluter sein muss. In Wahrheit ist aber stillschweigend eine ganz bestimmte Empfindlichkeit zugrunde gelegt. Wir werden diese absolute Empfindungseinheit, die jedoch für sich noch nicht ausreicht, später benutzen, um auch ein absolutes Maass für die Empfindungsstärke und für die Empfindlichkeit zu gewinnen.

Gehen wir nun zu unseren Untersuchungen über. Mit dem Wachsen der Helligkeit einer Fläche, das ist auch mit dem Wachsen des *Reizes,* den sie auf unser Auge ausübt, wird die Empfindung der Helligkeit stärker oder die Empfindungsgrösse oder Empfindungsstärke wächst. Aber die Helligkeitsempfindung nimmt nicht gleichförmig zu, wenn die Helligkeit gleichförmig zunimmt, oder allgemein, die Empfindungsstärke wächst nicht in dem gleichen Maasse wie der Reiz. Denn wenn eine Fläche mit einer und nachher mit zwei Kerzen beleuchtet wird, so wird die Helligkeit um diejenige vermehrt, welche eine Kerze hervorbringt, und zugleich wird die Helligkeits-

1) l. c. p. 12.

2) Vgl. Fechner, Revision der Hauptpunkte der Psychophysik. p. 300, 321, 324, 332. 1882.

3) Fechner, über die psychischen Maassprincipien und das Weber'sche Gesetz (Philosophische Studien, herausgegeben von Wundt. 4. p. 161 ff., insbes. 179—212). 1888.

Digitized by Google

empfindung bedeutend gesteigert. Wenn aber die Fläche zuerst mit 100, dann mit 101 Kerzen beleuchtet wird, so wird die Helligkeit wieder um die von einer Kerze hervorgebrachte vermehrt, aber die Helligkeitsempfindung wird nicht merklich gesteigert. Oder allgemeiner: wenn in zwei Fällen der Reiz um gleichviel vermehrt wird, wird nicht zugleich die Empfindungsstärke um gleichviel vermehrt.

Hier drängt sich uns als Maasseinheit der Zunahme der Empfindungsstärke und damit der Empfindungsstärke selbst die *Merkbarkeit* dieser Zunahme auf, sodass wir sagen, zwei Empfindungsstärken sind um eine *Empfindungseinheit* verschieden, wenn ihr Unterschied gerade bemerkt oder empfunden werden kann. Wenn wir daher, im Falle der Empfindung der Helligkeit unsere Gypsplatte, diese in einem dunklen Raume mit schwarzen Wänden durch ein unserem Auge verdecktes, vielleicht recht schwaches Licht aus grosser Entfernung beleuchten, sie aber dennoch nicht erkennen können, und dann das Licht näher rücken, bis sich die Gypsplatte von ihrer dunklen Umgebung gerade bemerkbar abhebt, so ist die Empfindungsstärke von Null auf Eins gestiegen, besitzt also die Stärke der Empfindungseinheit. Hat man dabei zwei gleiche Platten nebeneinander gestellt, deren Bilder dann verschmelzen, und man nähert nachher die eine Platte dem Lichte, bis sie von der andern gerade als die hellere unterschieden werden kann, so ist die Empfindungsstärke wieder um eine Einheit gestiegen, also = 2 geworden. Dann nähere man die dunklere, bis sie gerade als hellere unterschieden werden kann, so erregt sie eine Empfindung von der Stärke 3 etc. Die Empfindungseinheit ist also gegeben durch die eben bemerkbare Unterscheidbarkeit zweier Empfindungen, und die Maasszahl einer Empfindungsstärke ist die Anzahl der schwächeren Empfindungsstärken, welche man zwischen der gegebenen und dem Mangel an jeder Empfindung mit eben noch bemerkbarer Unterscheidbarkeit einschalten kann, vermehrt um Eins. So würde die durch einen Stern hervorgebrachte Empfindungsstärke gleich der Anzahl von Sternen von eben noch unterscheidbarer Helligkeit sein, welche zwischen dem gegebenen Stern und dem dunklen Himmelsgrunde liegen, vermehrt um Eins. Diese Empfindungseinheit und daher auch die Maasszahl der durch denselben Reiz

Digitized by Google

hervorgebrachten Empfindungsstärke wird natürlich mit der Person, und auch bei derselben Person mit ihren verschiedenen Zuständen, z. B. mit dem Grade der Aufmerksamkeit und der Ermüdung wechseln.

Dabei steht jedenfalls die Zunahme der Empfindungsstärke mit derjenigen des Reizes in einem gesetzmässigen Zusammenhange; es ist aber bei jener Bestimmung der Empfindungsstärke gar nicht nothwendig, diesen Zusammenhang zu kennen: man kann stets durch Versuche die Grösse der Empfindung in der angegebenen Weise abzählend bestimmen. Jener Zusammenhang ist aber in Wirklichkeit ein sehr einfacher, und gegeben durch das *Weber'sche Gesetz*. Nach ihm ist innerhalb gewisser Grenzen der Unterschied zweier Empfindungen eben bemerkbar, wenn der Reiz sich um einen bestimmt verhältnissmässigen Theil seiner Grösse ändert.

Nimmt der Reiz r um Δr bis zu r_1 zu, so hat Δr sowohl zu dem kleineren r, wie zu dem grösseren $r_1 = r + \Delta r$ (und auch zu dem mittleren $r + {}^1/_2 \Delta r$) ein unveränderliches Verhältniss. Ist $r : \Delta r = \alpha$, so ist $r_1 : \Delta r = (r + \Delta r) : \Delta r = \alpha + 1$. oder es ist

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{\alpha}, \quad \frac{\Delta r}{r_1} = \frac{1}{\alpha + 1}$$

So ist z. B. nach der zweiten Reihe der folgenden Versuche der Unterschied der Helligkeiten zweier Gypsplatten eben bemerkbar, wenn er etwa ${}^1/_{12}$ der Helligkeit der weniger hellen, also ${}^1/_{13}$ derjenigen der helleren beträgt, sodass hier $\alpha = 12$ wäre.

Der Unterschied dieser beiden Verhältnisszahlen liegt aber immer innerhalb der Fehlergrenze. Wir wollen mit Fechner[1]) das Verhältniss $(1 : \alpha)$ die *Verhältnissschwelle* (Verhältnisconstante) nennen. α ist ihr reciproker Werth. Der Unterschied der zu den Reizen r und r_1 gehörigen Empfindungen e und e_1 ist eben bemerkbar, also die angenommene Empfindungseinheit.[2])

1) Fechner, Elem. d. Psychophysik. 1. p. 244.

2) Die Hrn. König u. Brodhun fanden, dass das Weber'sche Gesetz für sehr grosse Helligkeiten nicht mehr gilt, indem bei diesen die unveränderliche Verhältnisschwelle zunimmt. (Experimentelle Untersuchungen über die psychophysische Fundamentalformel in Bezug auf den Gesichtssinn. Sitzungsber. der Akad. der Wiss. in Berlin. 1888. 2.

Digitized by Google

Es sei nun eine Empfindung selbst (also nicht ein Empfindungsunterschied) eben noch bemerkbar, also von dem Mangel einer Empfindung noch unterscheidbar, demnach ihre Stärke = 1, und es sei der zugehörige Reiz $= r_1$. Es wächst dann die Empfindungsstärke zu 2, wenn der Reiz $r_2 = r_1 + (1/\alpha) r_1 = r_1 (1 + 1/\alpha)$ wird; sie wächst zu 3, wenn der Reiz $r_3 = r_2 + (1/\alpha) r_2 = r_2 (1 + 1/\alpha) = r_1 (1 + 1/\alpha)^2$ wird etc. Entsprechend wollen wir die Empfindungsstärke = 0 setzen, wenn der Reiz r_0 so gross ist, dass $r_0 (1 + 1/\alpha) = r_1$ wird, obgleich auch in Wirklichkeit jede Empfindung unmerklich oder < 1 bleibt, sobald der Reiz $< r_1$ ist, sodass r_0 keine wirkliche Scheidegrenze verschiedener Empfindungen bildet. Diesen Reiz r_0 wollen wir mit Fechner[1]) den *Schwellenwerth* des Reizes nennen und mit s bezeichnen. Man kann sich vorstellen, dass von diesem Schwellenwerthe des Reizes an die Empfindung beginnt, sich nach dem Weber'schen Gesetze über Null zu erheben, und dass sie merklich oder 1 wird bei $r_1 = (1 + 1/\alpha) s$. Wir erhalten dann die Empfindungen $e = 0, 1, 2 \ldots e$ entsprechend bei den Reizen $r = s, s(1 + 1/\alpha), s(1 + 1/\alpha)^2, \ldots s(1 + 1/\alpha)^e$, oder es ist

$$r = s\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)^e,$$

und daher

$$\log r = e \log\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) + \log s, \quad \text{oder}$$

$$e = \frac{\log r - \log s}{\log\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)}. \tag{1}$$

Um die Unveränderlichen s und α zu ermitteln, stellte ich Versuche an. Ich benutzte ein kleines Benzinlicht von

p. 917—931 und 1889. **2.** p. 641—644.) Sobald die Empfindung schmerzhaft wird, steigt die Verhältnisschwelle rasch, bis eine Steigerung der Empfindung nicht mehr möglich ist (Empfindungsschw. = ∞), wie schon Hr. v. Helmholtz früher behauptete.

1) Elem. der Psychoph. **1.** p. 238 ff. und **2.** p. 13. Die folgenden Formeln stimmen im Wesentlichen mit denen Fechner's überein. Derselbe geht aber von unendlich kleinen Zuwachsen des Reizes und der Empfindungsgrösse aus und nimmt, wie bemerkt, keine bestimmte Einheit an, sondern führt eine unbestimmte Constante ein. Dem Sinne nach stimmt unsere folgende Formel mit der Unterschiedsformel Fechner's überein. **2.** p. 97.

Digitized by Google

9 mm Flammenhöhe, welches die Helligkeit von 0,07 oder (1 : 14,3) Stearinlicht hatte. Denn im Abstande von 1,35 m von der Gypsplatte brachte es auf dieser dieselbe Helligkeit hervor, wie das Stearinlicht im Abstand von 5,11 m auf der benachbarten Platte; und es ist $(1{,}35 : 5{,}11)^2 = 0{,}07 = 1:14{,}3$. Ich stellte nun am dunklen Abend in einer Reihe von Zimmern im entferntesten die beiden Gypsplatten nebeneinander auf und liess durch die Thüren hindurch den Schein der Benzinflamme auf sie fallen; dem ohngeachtet konnte ich sie nicht bemerken. Ich näherte nun die Flamme bis die Platten sichtbar wurden. Die Entfernung der Flamme von ihnen war dann 18,82 m, daher die Helligkeit oder der Reiz $r = 0{,}07 : 18{,}82^2 = 0{,}0001972$, und die Empfindung $e = 1$. Als Einheit der Helligkeit war dabei, wie in der vorhergehenden Abhandlung, die Helligkeit der Gypsplatte bei senkrechter Beleuchtung durch eine Stearinkerze von 1 m Abstand angenommen. Ich liess dann, während die Flamme stehen blieb, die eine Platte näher rücken, bis sie heller erschien, als die andere. Sie hatte dann den Abstand von der Flamme = 18.34 m, ihre Helligkeit war daher $r = 0{,}07 : 18{,}34^2 = 0{,}0002075$ und die Empfindung war 2. Der Unterschied der Reize Δr ist daher 0,0002075 − 0,0001972 = 0,0000103, also $\Delta r : r = (1 : \alpha) = 0{,}0000103 : 0{,}0001972 = 0{,}052 = 1 : 19{,}2$; und $1 : (\alpha + 1) = 0{,}0000103 : 0{,}0002075 = 0{,}0496 = 1 : 20{,}2$, also jedesmal $\alpha = 19{,}2$, und die Rechnung richtig. Nun liess ich die erste Platte näher rücken, bis sie eben merkbar heller als die zweite erschien, und erhielt den Abstand 16,25 m etc. Ich erhielt so die Abstände 18,82; 18,34; 16,25; 15,42; 14,24; 13,55 . . . und zuletzt 1,02; 0,97; 0,89; 0,86 m, wobei die letzte Aufstellung die 47., also $e = 47$ war, sodass die Empfindungsstärke 47 Einheiten besass. Dabei ergaben sich der Reihe nach 46 Werthe von $1 : \alpha$ zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Aufstellungen oder Reizen, nämlich 0,052; 0,252; . . . oder ausgedrückt in Tausendtel: 52. 252, 111, 117, 121, 113, 152, 172, 206, 218, 165, 136, 107. 89, 78, 93, 70, 65, 156, 77, 161, 58, 91, 127, 92, 103, 194. 92, 236, 141, 216. 176, 297, 114, 167, 137, 169, 186, 226. 213, 138, 128, 226, 104, 190, 74. Man sieht, dass die Schwankungen sehr bedeutend waren, was zum Theil unvermeidlich sein wird, und in der Unsicherheit der Auffassung

Digitized by Google

der Deutlichkeit liegt, womit der Helligkeitsunterschied bemerkbar ist.

Andere in der vorhergehenden Abhandlung angeführte Versuche (p. 648) haben ergeben, dass bei der Gleichschätzung zweier Helligkeiten der grösste Abstand derselben vom Mittel zu der Helligkeit selbst das Verhältniss 0,0406 besass, und dies ist kleiner als die kleinste der obigen Zahlen (0,052). Wäre die erstere Zahl unter den gleichen Umständen wie die letztere, also auch mit der kleinen Benzinflamme ermittelt, so könnte man in die Mitte zwischen beiden, also bei 0,046, die eigentliche Grenze der Erkennbarkeit des Unterschiedes setzen. Das Ueberragen der beobachteten Zahlen über diese Grenze rührt von der im Begriffe der Empfindungseinheit angenommenen Erkennbarkeit des Empfindungsunterschiedes her, und ihr Schwanken von dem Wechsel in dem augenblicklich verlangten Grade der Deutlichkeit des Erkennens.

Wollte man statt dessen jene Grenze der Erkennbarkeit einführen, so müsste man von beiden Seiten her, von der der Gleichschätzung und von der der merklichen Unterscheidbarkeit für jede zu erlangende Zahl eine sehr grosse Anzahl von Messungen ausführen, um darunter die äussersten Zahlen mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erhalten. Wir ziehen es aber vor, wie es auch Fechner that, nach dem gegebenen Begriffe die eben merkliche Unterscheidbarkeit zu benutzen. Dabei muss immerhin ein gewisser Grad von Deutlichkeit eintreten, und diesen Grad muss man möglichst gleich schätzen. Die Bezeichnung „eben merklich“ bedeutet dabei nur einen möglichst geringen, aber doch sicher merklichen Grad des Unterschiedes. Die dabei eintretenden Schwankungen werden wir durch Nehmen des Mittels aus einer grösseren Anzahl von Einzelbeobachtungen möglichst unwirksam machen.

Bei den angeführten Versuchen wurden also zwischen der Dunkelheit und derjenigen Helligkeit, welche bei dem Lichtabstande von 0,86 m herrschte, oder bei $r = 0{,}07 : 0{,}86^2 = 0{,}0948$, 46 erkennbar verschiedene Helligkeiten eingeschaltet, oder die letzte Empfindungsstärke war $e = 47$. Dadurch kann man den mittleren Werth von α und den Schwellenwerth s berechnen, indem man in Formel (1) die zusammengehörigen Werthe $e = 1$, $r = 0{,}0001972$ und $e = 47$, $r = 0{,}0948$ einsetzt,

und von den beiden so gewonnenen Gleichungen die eine von der anderen abzählt. Es fällt dadurch s aus, und man erhält

$$\log\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) = \frac{\log 0{,}0948 - \log 0{,}0001972}{47 - 1} = 0{,}058307,$$

$$\frac{1}{\alpha} = 0{.}1437\,.\ \alpha = 6{,}96\,,$$

oder nahezu $= 7$. Man erkennt also den Unterschied zweier Helligkeiten gerade deutlich, wenn er $^1/_7$ der geringeren, oder $^1/_8$ der grösseren dieser Helligkeiten ist.

Hieraus erhält man aber

$$s = \frac{0{,}0001972}{1 + 0{,}1437} = 0{,}0001728.$$

sodass die obigen Formeln werden

$$r = 0{,}0001728\,.\,1{,}1437^e,\ e = \frac{\log r - \log 0{,}0001728}{0{,}058312}.$$

Um die durch jede dieser Gleichungen dargestellte logarithmische Linie k mittels ihrer Coordinaten r und e zu verzeichnen, trage man (Fig. 1) auf der Axe r für $e = 0$ die $r = s = 0{,}0001728$ als OS auf. Für $e = 1$ wächst r zu $s\,.\,1{,}1437 = OC$, oder um $s\,.\,0{,}1437 = SC$. Zieht man nun aus irgend einem Punkte A der Axe r einen Kreisbogen mit dem Halbmesser $AB = OA\,.\,0{,}1437$ und an ihn die Tangente OB aus O, so ist auch der Abstand SC des Punktes S von $OB = OS\,.\,0{,}1437$ oder gleich jenem Zuwachse SC des r. Zu $r = OC$ gehört dann $e = 1$. Wächst nun r weiter um $CD = CD'$, so gehört zu D, $e = 2$ etc. Weil aber beim Aneinanderreihen der Zuwachse der r die Fehler sich addiren, so berechnet man zweckmässig einige r, und findet so z. B. für $e = 10$, $r = 0{,}0006617$, wonach man die construirten Punkte verbessert. — Indem man die *logarithmische Linie* in ihrem ganzen Verlaufe gelten lässt, erhält man auch Bruchtheile von Helligkeiten, welche anzeigen, wie weit man bei einem sprungweisen Fortschreiten der Helligkeitsempfindung um Einheiten noch von einem folgenden merkbaren Zuwachse entfernt sein würde.

Die Grössen s und α, welche bei derselben Person auf einige Zeit so gut wie unveränderlich sind, wechseln, wie schon angedeutet, mit der Person, und bei derselben Person mit

Digitized by Google

ihrem Zustande, z. B. mit dem Grade der Aufmerksamkeit und der Ermüdung. Bei den Helligkeitsempfindungen ist aber bei geringen Helligkeiten die Gewöhnung an die Dunkelheit, bei starken die Gewöhnung an das Licht von Einfluss, wobei die grössere Oeffnungsweite der Pupille im Dunkeln eine wesentliche Rolle spielen wird. Ich stellte eine Reihe von Versuchen an, nachdem ich das Auge durch etwa 10 Minuten langes

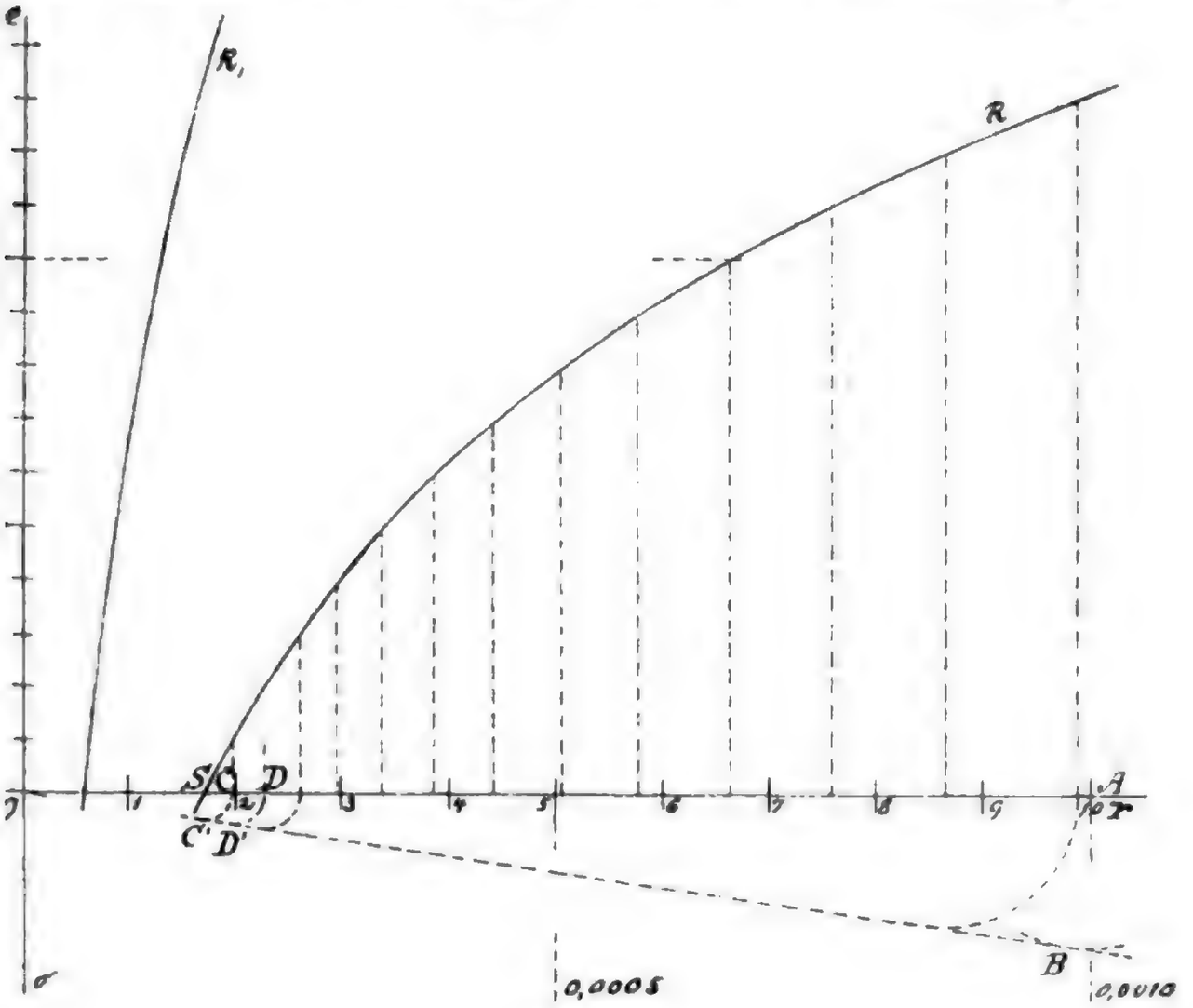


Fig. 1.

Zubringen im Dunkeln an die Dunkelheit gewöhnt und empfindlicher für schwache Lichteindrücke gemacht hatte. Ich stellte die Benzinflamme sehr klein und schützte die Wände des Zimmers, in dem ich mich befand, vor Beleuchtung durch dies Licht. Im Gegensatz dazu waren bei den vorhin angegebenen Versuchen diese Wände merklich hell und das Auge nicht an die Dunkelheit gewöhnt. Bei den neuen Versuchen hatte die Benzinflamme die Höhe von 7 mm und die Lichtstärke von 0,0232 = 1 : 43,2. Ich fand dann die erste Sichtbarkeit ($e = 1$)

Digitized by Google

bei $H = 0{,}000065$, und $1 : \alpha$ der Reihe nach $= 0{,}077$; $0{,}100$; ... oder in Tausendtel 77, 100, 77, 48, 89, 74, 59, 96, 71, 108, 107, 58, 93, welche Werthe wesentlich kleiner als die früheren sind. Die letzte Helligkeit war 0,0001792 bei $e = 14$. Man findet dann den mittleren Werth von $1 : \alpha = 0{,}0811 = 1 : 12{,}3$. $s = 0{,}00006012$; $r = 0{,}00006012 \,.\, 1{,}0811^e$.

Die Curve ist durch die Linie k_1 der Figur 1 dargestellt.

Die Vergleichung der beiden Curven k und k_1 zeigt, dass die Empfindungsstärken in hohem Grade mit der augenblicklichen Beschaffenheit des Sinneswerkzeuges wechseln. Es geht daraus hervor, dass die Maasszahl der Empfindungsstärke durchaus nicht allein von der Grösse des Reizes abhängt, sondern selbstverständlich auch von der Person und ihrer augenblicklichen Beschaffenheit. Man ist durch solche Untersuchungen in den Stand gesetzt, die *Empfindungsfähigkeiten oder Empfindlichkeiten*[1]) verschiedener Personen oder derselben Person zu verschiedenen Zeiten mit einander zu vergleichen.

Dabei macht es aber einen Unterschied, ob man die Unterschiedsschwellen oder die Reizschwellen mit einander vergleicht. Im ersteren Falle verhalten sich zwei Empfindlichkeiten E_u und E_u' wie die Zahlen α und α'. Denn wenn eine Person $^1/_{20}$, eine andere erst $^1/_{10}$ der Zunahme eines Reizes empfindet, so verhalten sich ihre Empfindlichkeiten wie 20 : 10. Es verhalten sich also die *Unterschiedsempfindlichkeiten* umgekehrt wie die Unterschiedsswellen, oder grade wie deren reciproke Werthe, oder es ist

$$E_u : E_u' = \frac{1}{\alpha'} : \frac{1}{\alpha} = \alpha : \alpha'.$$

Ebenso verhalten sich offenbar die *Schwellenempfindlichkeiten* umgekehrt wie die Reizschwellen, oder

$$E_s : E_s' = s' : s.$$

Bei unseren Versuchen war für das an das Licht gewöhnte Auge $\alpha = 6{,}96$, $s = 0{,}0001728$, und für das an Dunkelheit gewöhnte $\alpha' = 12{,}3$, $s' = 0{,}00006012$. Daher war

$$E_u : E_u' = 6{,}96 : 12{,}3 = 1 : 1{,}77, \text{ und}$$

$$E_s : E_s' = 0{,}00006012 : 0{,}0001728 = 1 : 2{,}86.$$

1) Vgl. Fechner, Elem. d. Psychophysik. 1. p. 69 ff. und 2. p. 142 ff.

Digitized by Google

Beiderlei Empfindlichkeiten haben sich also nicht gleichförmig geändert, sondern die Schwellenempfindlichkeit mehr als die Unterschiedsempfindlichkeit. Dass sich erstere durch die Gewöhnung an die Dunkelheit stark erhöht, ist bekannt, indem der Gewöhnte lesen kann, wo der aus dem Hellen kommende nichts zu unterscheiden vermag.

Eine *absolute*, von der Person und ihrem Zustande unabhängige *Empfindungseinheit* kann man, wie schon oben angedeutet, nach der Angabe Fechners[1]) dadurch erhalten, dass man die Zunahme der Empfindung, welche durch eine bestimmt angegebene verhältnissmässige Zunahme des Reizes, bei einer gewissen Stärke des Reizes, hervorgebracht wird, als Empfindungseinheit bezeichnet, oder mit andern Worten, dass man einen bestimmten Grad der Empfindlichkeit zu Grunde legt. Da bei unseren obigen Versuchen dies Verhältniss der Reizzunahme zum Reize das einemal 1 : 6,96, das anderemal 1 : 12,3 war, so könnte man, den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend, für die absolute Empfindungseinheit den zwischenliegenden, durch runde Zahlen ausgedrückten Werth 1 : 10, oder $a = 10$, wählen. Die Empfindungsstärke würde also innerhalb der Grenzen der obigen Versuche, und auch noch weiter, um Eins zunehmen, wenn der Reiz um $^1/_{10}$ seiner Stärke zunimmt.

Damit ist man aber noch nicht imstande, die *Empfindungsstärke* selbst in absoluter Weise mit einer bestimmten Maasszahl zu bezeichnen. Es muss hierzu noch der Anfangspunkt des Messens, oder die Empfindungsschwelle angenommen sein, welche durch den zugehörigen Reiz bezeichnet wird. Dabei ist es auch nothwendig, die Reize in absoluten Maassen anzugeben, während bei unseren Versuchen diejenige Helligkeit als Reizeinheit angenommen wurde, unter welcher die Gypsplatte bei senkrechtem Beschauen erschien, wenn sie durch eine Stearinkerze im Abstande von 1 m senkrecht beleuchtet wurde. Diese Gypsplatte hatte aber nach meinen Versuchen[2]) nur ein Rückstrahlungsvermögen (albedo) von 0,72, so dass die absolute Helligkeit in jenem Falle nicht Eins, sondern 0,72

1) Fechner, über die psychischen Maassprincipien, a. a. O. p. 186, unterster Absatz.

2) Chr. Wiener, Lehrbuch der darstellenden Geometrie. 1. 1884. p. 404.

Digitized by Google

war. Dadurch ergeben sich in den beiden beobachteten Fällen die Werthe der Reizschwellen zu $s = 0{,}72 \,.\, 0{,}0001728 = 0{.}0001244$ und $s' = 0{,}72 \,.\, 0{,}00006012 = 0{,}00004329$, während die Reizverhältnisse α nicht verändert werden. Nimmt man zum Messen der absoluten Empfindungsstärke auch hier einen zwischenliegenden rundzahligen Werth $s = 0{,}0001$, so erhält man für den *absoluten Werth der Empfindungsstärke* aus (1) die Formel

$$e = \frac{\log r - \log 0{,}0001}{\log (1 + 0{,}1)} = \frac{\log r + 4}{0{,}041393}.$$

Für $r = 1$ würde daraus $e = 96{,}6$; d. h. eine Platte vom Rückstrahlungsvermögen 1, durch eine Stearinkerze im Abstand von 1 m senkrecht beleuchtet, würde bei senkrechtem Beschauen die absolute Empfindungsstärke von 96,6 hervorbringen.

Durch dieses absolute Maass der Empfindungsstärke erhält man auch ein *absolutes Maass für die Empfindlichkeit*, indem man die Empfindlichkeiten, welche die absolute Empfindungsstärke herbeiführen, gleich Eins setzt. Bei unseren Versuchen waren für das ans Licht gewöhnte Auge $\alpha = 6{,}96$ und in absolutem Helligkeitsmaasse $s = 0{,}0001244$ und für das an Dunkelheit gewöhnte $\alpha' = 12{,}3$, $s' = 0{,}00004329$. Für die absoluten Maasse nahmen wir an $\alpha_0 = 10$, $s_0 = 0{,}0001$. Daher sind bei unseren Versuchen die *absoluten Unterschieds- und Schwellenempfindlichkeiten*

$$E_u = \frac{6{,}96}{10} = 0{,}696, \quad E_u' = \frac{12{,}3}{10} = 1{,}23;$$

$$E_s = \frac{0{,}0001}{0{,}0001244} = 0{,}803, \quad E_s' = \frac{0{,}0001}{0{,}00004329} = 2{,}31.$$

Digitized by Google

IX. *Ueber innere Reibung fester Körper, insbesondere der Metalle; von W. Voigt.*

(Aus den Abhandl. der königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen Bd. XXXVI und XXXVIII im Auszug mitgetheilt.)[1])

Die innere Reibung, welche bei Flüssigkeiten längst ausführlich untersucht ist, nun auch bei festen Körpern einer theoretischen und experimentellen Behandlung zu unterwerfen, ist das Ziel, welches ich mir in den oben genannten Abhandlungen gesteckt habe.

I. Theorie.

Die Grundvoraussetzung der Theorie ist die Annahme, dass die in den festen Körpern infolge der inneren Reibung wirkenden Druckcomponenten ebenso, wie in Flüssigkeiten, als lineare Functionen der Deformationsgeschwindigkeiten x_x', y_y', z_z', y_z', z_x', x_y' angesehen werden können. Bezeichnet man die *Gesammtdrucke* durch (X_x), . . . die von der Elasticität herrührenden Antheile durch X_x, . . ., die der Reibung entsprechenden durch A_x, . . ., so ist dann

$$(X_x) = X_x + A_x, \quad \ldots$$

und es gilt der Ansatz:

$$-X_x = c_{11}\,x_x + c_{12}\,y_y + c_{13}\,z_z + c_{14}\,y_z + c_{15}\,z_x + c_{16}\,x_y,$$

. . . . . .

und

$$-A_x = a_{11}\,x_x' + a_{12}\,y_y' + a_{13}\,z_z' + a_{14}\,y_z' + a_{15}\,z_x' + a_{16}\,x_y',$$

in welchem bezüglich der *Elasticitätsconstanten* zwar gilt $c_{hk} = c_{kh}$, *allgemeine* Relationen zwischen den 36 *Constanten* c_{hk} *der inneren Reibung* aber nicht bestehen.

Specielle Beziehungen treten auf, wenn der untersuchte feste Körper ein Krystall ist und man die in allen Gebieten

1) Im Einzelabdruck „Ueber die innere Reibung der festen Körper, insbesondere der Krystalle" (Göttingen, 1890), und „Bestimmung der Constanten der Elasticität und Untersuchung der inneren Reibung für einige Metalle" (Göttingen, 1892).

Digitized by Google

der Krystallphysik gebräuchliche Annahme macht, dass die Symmetrie des physikalischen Verhaltens durch die Symmetrie der Krystallform bestimmt wird. Ihre Verfolgung reducirt, falls man ein durch Symmetrieeigenschaften ausgezeichnetes Coordinatensystem zu Grunde legt, die Anzahl der voneinander unabhängigen Reibungsconstanten erheblich, sodass die hinsichtlich der Elasticitätserscheinungen gleichwerthigen Gruppen auch hier gleichwerthig bleiben, aber die Anzahl der ihnen entsprechenden Reibungsconstanten stets grösser ist, als die der Elasticitätsconstanten.

Man erhält folgende Resultate:

	Reibungs-constanten	Elasticitäts-constanten
Triklines System	36	21
Monoklines System	20	13
Rhombisches System	12	9
Quadratisches System: I. Abtheilung	7	6
„ „ II. Abtheilung	9	7
Hexagonales System: I. Abtheilung	6	5
„ „ II. Abtheilung	8	6
„ „ III. Abtheilung	11	7
Reguläres System	3	3
Isotrope Körper	2	2

Das Verhältniss ändert sich, wenn man die Definition der inneren Reibung etwas enger fasst, als oben geschehen ist, und nur diejenigen Antheile der $A_x, \ldots$ als ihr entsprechende Druckcomponenten gelten lässt, welche bei allen Bewegungserscheinungen eine Energie absorbirende Wirkung üben.

Diese Antheile erhält man, indem man z. B. A_x in A_x' und A_x'' so zerlegt, dass

$$A_x = A_x' + A_x''$$

und

$$-A_x' = a_{11}x_x' + \frac{a_{12}+a_{21}}{2}y_y' + \frac{a_{13}+a_{31}}{2}z_z' + \ldots + \frac{a_{16}+a_{61}}{2}x_y',$$

$$-A_x'' = \frac{a_{12}-a_{21}}{2}y_y' + \frac{a_{13}-a_{31}}{2}z_z' + \ldots + \frac{a_{16}-a_{61}}{2}x_y'.$$

ist. Dann gibt das System der $A_x'', \ldots$ zur Arbeit der Druckkräfte einen verschwindenden Antheil, und demgemäss keine Absorption von Energie: das System der $A_x, \ldots$ stellt von diesem Standpunkte aus die Druckcomponenten der inneren

Digitized by Google

Reibung dar. Betrachtet man dann in ihnen die Aggregate

$$\frac{a_{h\,k} + a_{k\,h}}{2} = b^{h\,k}$$

als die Reibungsconstanten, so ist vermöge der für sie geltenden Beziehung $b_{h\,k} = b_{k\,h}$ ihre Anzahl in jedem Krystallsysteme ebenso gross, als die Anzahl der Elasticitätsconstanten.

Die Werthe der $(X_x) \ldots$, nämlich

$$(1) \qquad \begin{cases} -(X_x) = c_{11}\,x_x + c_{12}\,y_y + \ldots + c_{16}\,x_y \\ \qquad\quad + a_{11}\,x_x' + a_{12}\,y_y' + \ldots + a_{16}\,x_y', \end{cases}$$

können, wenn die Glieder der zweiten Reihe klein gegen diejenigen der ersten sind, zur Bestimmung angenäherter Werthe der Deformationsgrössen $x_x \ldots$ dienen. Wirkt nämlich keine innere Reibung, so ist

$$-x_x = s_{11}\,(X_x) + s_{12}\,(Y_y) + \ldots + s_{16}\,(X_y),$$

und unter Benutzung dieses Resultates erhält man leicht in zweiter Annäherung

$$(2) \qquad \begin{cases} x_x = -\left(s_{11}\,(X_x) + s_{12}\,(Y_y) + \ldots s_{16}\,(X_y)\right) \\ \qquad + \left(n_{11}\,(X_x') + n_{12}\,(Y_y') + \ldots n_{16}\,(X_y')\right), \\ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

worin

$$(2') \qquad n_{a\,b} = \sum_h \sum_k a_{h\,k}\,s_{h\,a}\,s_{k\,b}$$

ist. Die Grössen $s_{h\,k}$ heissen die *Elasticitätsmoduln*, die $n_{h\,k}$ die *Reibungsmoduln* der betrachteten Substanz.

Die Formeln (2) sind aus (1) durch ein Annäherungsverfahren erhalten, sie erscheinen also als ungenauer wie (1); es hindert aber nichts, eben *sie* als den ursprünglichen Ansatz zu betrachten und (1) als aus ihnen abgeleitet. Für die Anwendungen kommen die Gleichungen (2) in erster Linie in Betracht.

Die Beobachtungen knüpfen an die Dämpfung von Schwingungen elastischer Stäbe an und demgemäss beziehen sich die theoretischen Entwickelungen ebenfalls nur auf solche.

Die Stäbe mögen auf ein Coordinatensystem bezogen werden, dessen Anfangspunkt im Schwerpunkt des einen Endquerschnittes liegt; die X- und Y-Axe fallen je in eine Hauptträgheitsaxe des Querschnittes, die Z-Axe ist die Stabaxe.

Die Bewegung möge so stattfinden, dass in jedem Moment die Deformationen längs der Stabaxe constant sind. Dies kann auf zwei Weisen erreicht werden. Die für die Anwendung in erster Linie in Betracht kommende Anordnung, welche in diesem Auszuge allein betrachtet werden mag, ist, dass der Stab in dem ersten Endquerschnitt $z = 0$ festgehalten wird und in dem zweiten Endquerschnitte $z = L$ geeignet mit einer grossen trägen Masse verbunden ist, sodass er sich nicht bewegen kann, ohne jene mitzuführen.

Ist dann die Dauer einer Schwingung des aus Stab und träger Masse bestehenden Systemes sehr gross gegen die Zeit, die irgend eine elastische Verrückung zur Fortpflanzung über die Länge des Stabes braucht, so kann man die Verrückungen an jeder Stelle des Stabes ebenso bestimmen, als wenn derselbe bei der gleichen Ablenkung des Endquerschnittes im Gleichgewicht wäre. Ist also die träge Masse so befestigt, dass bei jeder möglichen Verrückung derselben der Stab gleichförmig deformirt wird, so wird er es auch während der Schwingungen in jedem Moment sein.

Demgemäss kann man für die Verrückungen u, v, w die Ansätze machen:

$$(3)\qquad \begin{cases} u = U - z\left(\frac{g_1 x}{2} + h y\right) \\ v = V - z\left(\frac{g_2 x}{2} - h x\right) \\ w = W + z\,(g_1 x + g_2 y + g_3). \end{cases}$$

Hierin sind U, V, W gewisse Functionen von x und y allein, die für die Zwecke des Experimentes nicht in Betracht kommen, g_1 und g_2 sind die reciproken Krümmungsradien der Curven, die durch Projection der Axe des Stabes auf die XZ- und YZ-Ebene erhalten werden, g_3 ist die lineare Dilatation dieser Axe, h ist die gegenseitige Drillung zweier um die Längeneinheit voneinander entfernten Querschnitte um die Y-Axe.

Aus der dritten der Gleichungen (2), welche nach Einsetzen von (3) lautet:

$$(4)\qquad \begin{aligned} g_1 x + g_2 y + g_3 = &- \left(s_{31}(X_x) + s_{32}(Y_y) + \ldots + s_{36}(X_y)\right) \\ &+ \left(n_{31}(X_x') + n_{32}(Y_y') + \ldots + n_{36}(X_y')\right). \end{aligned}$$

Digitized by Google

bestimmt sich g_1, g_2, g_3 durch Multiplication mit $x\,dq$, $y\,dq$, dq und Integration über den ganzen Querschnitt Q, wie folgt:

$$(5)\quad \begin{cases} g_1 Q \varkappa_y^2 = s_{33} M + s_{43} \dfrac{N}{2} - n_{33} M' - n_{43} \dfrac{N'}{2}, \\ g_2 Q \varkappa_x^2 = s_{33} \Lambda - s_{53} \dfrac{N}{2} - n_{33} \Lambda' + n_{53} \dfrac{N'}{2}, \\ g_3 Q \quad\;\; = s_{33} \Gamma - n_{33} \Gamma'. \end{cases}$$

Hierin bezeichnet Γ die auf den freien Querschnitt auszuübende Zugkraft parallel der Z-Axe, und Λ, M, N die um die Coordinatenaxen X, Y, Z daselbst auszuübenden Drehungsmomente, die erforderlich sind, um die durch g_1, g_2, g_3 und h charakterisirten Deformationen hervorzubringen; $\varkappa_x$ und $\varkappa_y$ sind die Trägheitsradien des Querschnittes um die X- und Y-Axe.

Aehnlich, aber etwas umständlicher erhält man den Werth von h, weil er zunächst speciell einem *elliptischen* Cylinder entspricht:

$$(6)\quad h Q = \left(\frac{s_{44} N - n_{44} N'}{4 \varkappa_y^2} + \frac{s_{55} N - n_{55} N'}{4 \varkappa_x^2}\right) + \left(\frac{s_{34} M - n_{34} M'}{2 \varkappa_y^2} - \frac{s_{35} \Lambda - n_{35} \Lambda'}{2 \varkappa_x^2}\right).$$

Der zweite Theil gilt ungeändert auch für beliebige Querschnitte; in dem ersten treten für andere als elliptische Querschnitte an Stelle von $\varkappa_x$ und $\varkappa_y$ andere Functionen $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ auf, die meist nur angenähert zu bestimmen sind.

Die Resultate vereinfachen sich, wenn die Axe des Cylinders senkrecht zu einer krystallographischen Symmetrieebene des untersuchten Körpers steht, in denen $s_{34} = s_{35} = 0$ ist. Man erhält hier

$$(7)\quad \begin{cases} g_1 Q k_y^2 = s_{33} M - n_{33} M', \\ g_2 Q k_x^2 = s_{33} \Lambda - n_{33} \Lambda', \\ g_3 Q \quad\;\; = s_{33} \Gamma - n_{33} \Gamma', \\ h Q \quad\;\; = \left(\dfrac{s_{44}}{\varkappa_2^2} + \dfrac{s_{55}}{\varkappa_1^2}\right) \dfrac{N}{4} - \left(\dfrac{n_{44}}{\varkappa_2^2} + \dfrac{n_{55}}{\varkappa_1^2}\right) \dfrac{N'}{4}. \end{cases}$$

Sind die betrachteten Stäbe an ihrem freien Enden, wie oben vorausgesetzt, mit grossen trägen Massen fest verbunden, so sind $-\Gamma$, $-\Lambda$, $-M$, $-N$ die Kraft und die Momente, die sie auf letztere ausüben. Wenn die Massen also resp. um die X-, Y-, Z-Axe drehbar sind, so würden ihre Bewegungen gegeben sein durch die Gleichungen

Digitized by Google

$$(8)\qquad \mathfrak{M}_x \psi_x'' = -A, \quad \mathfrak{M}_y \psi_y'' = -M, \quad \mathfrak{M}_z \psi_z'' = -N,$$

in denen die $\mathfrak{M}$ die Trägheitsmomente der betreffenden Massen, die ψ ihre Drehungswinkel gegen die Ruhelagen bezeichnen; letztere stehen mit den Grössen g_h und h in der Beziehung, dass $g_1 = \psi_y / L$, $g_2 = \psi_x / L$, $h = \psi_z / L$ ist. A, M, N lassen sich aus den Gleichungen (7) und (8) auf zweierlei Weise eliminiren. Einmal, indem man die Gleichungen (7) in der früher benutzten Annäherung nach A, M, N auflöst und die erhaltenen Werthe einsetzt. Dann ergibt sich resp.

$$(9)\qquad \begin{cases} \mathfrak{M}_x \psi_x'' = -\dfrac{Q \varkappa_x^2}{L s_{33}} \left(\psi_x + \dfrac{n_{33}}{s_{33}} \psi_x' \right), \\ \mathfrak{M}_y \psi_y'' = -\dfrac{Q \varkappa_y^2}{L s_{33}} \left(\psi_y + \dfrac{n_{33}}{s_{33}} \psi_y' \right), \\ \mathfrak{M}_y \psi_z'' = -\dfrac{4 Q \varkappa_1^2 \varkappa_2^2}{L (\varkappa_1^2 s_{44} + \varkappa_2^2 s_{55})} \left(\psi_z + \dfrac{\varkappa_1^2 n_{44} + \varkappa_2^2 n_{55}}{\varkappa_1^2 s_{44} + \varkappa_2^2 s_{55}} \psi_z' \right). \end{cases}$$

Diese Formeln entsprechen gewissermaasen den Ausgangsgleichungen (1). Ferner kann man A, M, N aus (8) entnehmen und in (7) einsetzen. Dann folgt:

$$(10)\qquad \begin{cases} M_x L (s_{33} \psi_x'' - n_{33} \psi_x''') + Q \varkappa_x^2 \psi_x = 0, \\ M_y L (s_{33} \psi_y'' - n_{33} \psi_y''') + Q \varkappa_y^2 \psi_y = 0, \\ M_z L \left(\left(\dfrac{s_{44}}{\varkappa_2^2} + \dfrac{s_{55}}{\varkappa_1^2} \right) \psi_z'' - \left(\dfrac{n_{44}}{\varkappa_2^2} + \dfrac{n_{55}}{\varkappa_1^2} \right) \psi_z''' \right) + 4 Q \psi_z = 0. \end{cases}$$

ein Formelsystem, das den Ausgangsgleichungen (2) entspricht.

Wenn die n_{hk} klein gegen die s_{hk} sind, geben beide Systeme dieselben Resultate. Sie enthalten die Theorie der angestellten Beobachtungen, soweit dieselben von der inneren Reibung abhängen.

Die Gleichungen (9), von denen wir weiterhin ausgehen wollen, fallen unter die Form

$$(11)\qquad \psi'' + \beta (\psi + \psi' \alpha) = 0,$$

worin α die *Dämpfungsconstante* für die betrachtete Schwingung heissen mag; sie ist für die Biegungsschwingungen unter den gemachten Voraussetzungen stets vom Querschnitt des Stabes unabhängig und nur eine Function der Orientirung seiner Axe gegen die Krystallaxen; bei Drillungsschwingungen gilt dies nur, wenn die Orientirung derartig ist, dass $s_{44} = s_{55}$, $n_{44} = n_{55}$

Digitized by Google

ist, d. h. die Längsaxe in eine mehr als zweizählige Symmetrieaxe fällt.

Die Gleichung (10) wird integrirt durch

$$\psi = A\, e^{-\frac{\lambda t}{T}} \cos\frac{2\pi}{T}(t - t'), \tag{12}$$

worin

$$\frac{2\pi}{T} = \sqrt{\beta - \frac{\beta^2 \alpha^2}{4}}, \quad \frac{\lambda}{T} = \frac{\beta\alpha}{2} \tag{13}$$

ist; λ hat dabei die Bedeutung des logarithmischen Decrementes, T die der Schwingungsdauer. Ist, wie in unserem Falle stets, $\beta\alpha^2/4$ klein neben 1, so kann man in der letzten Formel β mit $4\pi^2/T^2$ vertauschen und erhält so den Werth der Dämpfungsconstante α allein durch die beobachtbaren Grössen λ und T

$$\alpha = \frac{\lambda T}{2\pi^2}. \tag{14}$$

Die zunächst mitgetheilten Beobachtungen beziehen sich auf isotrope oder quasi-isotrope Körper, nämlich Metalle. Die Stäbe sind, um die Isotropie möglichst wenig durch die Bearbeitung zu stören, aus eigens gegossenen Blöcken vorsichtig und ohne erhebliche Erwärmung ausgesägt, mit scharfem Stichel eben abgedreht und schliesslich mit Schmirgel geschliffen und polirt.

Für isotrope oder quasi-isotrope Körper vereinfachen sich die obigen Formeln sämmtlich sehr erheblich.

Von den Elasticitäts- und Reibungsconstanten c_{hk} und a_{hk}, ebenso von den Elasticitäts- und Reibungsmoduln s_{hk} und n_{hk}, sind nur je neun von Null verschieden; zwischen ihnen bestehen dabei folgende Beziehungen:

$$\begin{cases} c_{11} = c_{22} = c_{33} = c,\ c_{23} = c_{31} = c_{12} = c_1,\ c_{44} = c_{55} = c_{66} = \dfrac{c - c_1}{2} = c_2, \\ a_{11} = a_{22} = a_{33} = a,\ a_{23} = a_{31} = a_{12} = a_1,\ a_{44} = a_{55} = a_{66} = \dfrac{a - a_1}{2} = a_2, \\ s_{11} = s_{22} = s_{33} = s,\ s_{23} = s_{31} = s_{12} = s_1,\ s_{44} = s_{55} = s_{66} = 2(s - s_1) = s_2, \\ n_{11} = n_{22} = n_{33} = n,\ n_{23} = n_{31} = n_{12} = n_1,\ n_{44} = n_{55} = n_{66} = 2(n - n_1) = n_2; \end{cases} \tag{15}$$

in ihnen sind c, c_1, c_2, a, a_1, a_2, s, s_1, s_2 und n, n_1, n_2 neue Bezeichnungen.

Digitized by Google

Hieraus folgen die Werthe der Dämpfungsconstanten für Biegungs- und Drillungsschwingungen:

$$(16) \qquad \alpha_\beta = \frac{n_{33}}{s_{33}} = \frac{n}{s}, \quad \alpha_\gamma = \frac{n_{44}}{s_{44}} = \frac{n_1}{s_1}.$$

Sind dieselben durch die Beobachtung gemäss der Formel (14) bestimmt, so erhält man aus ihnen, falls die Elasticitätsmoduln s, s_1 bekannt sind, zunächst sogleich die der Substanz entsprechenden Reibungsmoduln, und da nach (2′) und (15)

$$(17) \qquad \begin{cases} n = 2\,a_2\,(s^2 + 2\,s_1{}^2) + a_1\,(s + 2\,s_1)^2 \\ n = a_2\,s_2{}^2 \end{cases}$$

ist, auch leicht die Werthe der Reibungsconstanten a_1, a_2, woraus nach (15) a folgt.

Wie die Elasticitätsmoduln aus Schwingungsbeobachtungen gefunden wurden, soll an einer anderen Stelle ausführlicher erörtert werden, da die erhaltenen Zahlen ein selbständiges Interesse besitzen.

II. Die Beobachtungsmethode.

Der Messung zu unterwerfen war nach dem oben Gesagten die Dauer und das logarithmische Decrement der Biegungs- und Drillungsschwingungen prismatischer Stäbe; und zwar sollten die Schwingungen durch die Verbindung der Stäbe mit grossen trägen Massen verlangsamt werden und ausserdem so stattfinden, dass die Stäbe in jedem Moment längs ihrer Axe gleichförmig deformirt wären. Durch welche Mittel dies erreicht wurde, kann hier nur ganz kurz angedeutet werden.

Der Apparat zur Beobachtung der *Biegungsschwingungen* bestand aus einer etwa 1200 g schweren Messingscheibe von 20 cm Durchmesser, welche um ihre, durch eine Carneolschneide gebildete und horizontal gelegene Axe drehbar war. Das zu untersuchende, vertical gestellte Stäbchen wurde mit seinem *unteren* Ende ($z = 0$) geeignet in einem Halter befestigt, mit seinem *oberen* ($z = L$) mit einer Stelle der Scheibe so verbunden, dass seine Axe dort in einen Radius der Scheibe fiel; der Mittelpunkt des Stäbchens fiel während der Ruhe in die Drehungsaxe der Scheibe. Wenn nun die Scheibe eine kleine Drehung erfuhr, so krümmte sich das Stäbchen gleichförmig, d. h. nach einem Kreisbogen und die eintretende Be-

Digitized by Google

wegung der Scheibe entsprach in der That nahe der obigen Gleichung (9^1 resp. 9^2).

Für die Beobachtung der *Drillungsschwingungen* wurde das vertical gestellte Stäbchen an seinen oberen Ende in einen Halter gefasst und mit seinem unteren so mit einer horizontal liegenden Kreisscheibe von Messing verbunden, dass die beiderseitigen Axen zusammenfielen. Das Trägheitsmoment der Scheibe konnte durch Aufschrauben eines Verstärkungsringes vergrössert werden; die meisten Beobachtungen sind mit demselben angestellt worden. Bei einer Drehung der Scheibe um ihre Axe trat eine gleichförmige Drillung des Stäbchens ein und die Bewegung folgte nahezu der Gleichung (9^3).

Die Verbindung der Stäbchen mit den Haltern einerseits, den Scheiben andererseits geschieht so, dass die Enden der Stäbchen in kräftige Messingklötze eingelöthet, resp. wenn unlöthbar, eingekittet und diese Klötze an die betreffenden Theile durch Schrauben befestigt wurden. Die Einlöthung resp. Einkittung musste sehr vorsichtig geschehen, damit nicht bei den Schwingungen in den Befestigungsstellen dämpfende Kräfte entstanden, welche die in den Stäbchen selbst wirkenden weit übertrafen. Die hieraus entspringende Fehlerquelle erschwerten die Beobachtungen in der unangenehmsten Weise.

Weiter kam störend in Betracht die Inhomogenität des Materiales, die anscheinend trotz aller Vorsicht durch die Bearbeitung entstand; die Oberflächenschicht der Stäbchen wurde nämlich durch das Feilen, Schleifen und Poliren dichter als das Innere und verlor dadurch an innerer Reibung. Dies zeigte sich darin, dass dünnere Stäbchen mitunter auffällig geringere Dämpfungsconstanten ergaben als dickere. Diese Fehlerquelle konnte durch Benutzung scharfer Instrumente für die Bearbeitung verkleinert, aber nicht ganz beseitigt werden, und erschwert gleichfalls die Messungen.

Bei dem Drillungsapparate stellte die Schwierigkeit, reine Drillungsschwingungen hervorzubringen, eine bedeutende Fehlerquelle dar; jederzeit, wenn die Centrirung von Stäbchen und Scheibe nicht vollständig war, verwandelten sich im Laufe der Beobachtungen die Drillingsschwingungen zum Theil in Biegungsschwingungen, welche sehr viel mehr gedämpft wurden und daher unverhältnissmässig viel Energie verschwinden liessen.

Digitized by Google

Der Einfluss des Luftwiderstandes wurde durch eigene Beobachtungen ausgewerthet und in Rechnung gezogen. Bei dem Biegungsapparate geschah dies so, dass die Messingscheibe durch geeignete Veränderung der Massenvertheilung in ein Pendel verwandelt wurde, das auch ohne angebrachte Stäbchen Schwingungen ausführte. Deren Dämpfung gestattet den Einfluss des Luftwiderstandes und der Axenreibung zugleich zu bestimmen. Bei dem Drillungsapparate wurde die Messingscheibe bifilar aufgehängt und so in Schwingungen versetzt.

War das logarithmische Decrement bei diesen Beobachtungen $= \lambda^0$, die Schwingungsdauer $= T^0$, und ergab die definitive Beobachtung mit den Metallstäbchen resp. λ und T, so berechnet sich die dem Metall entsprechende Dämpfungsconstante

$$\alpha = \frac{T^2}{2\pi^2}\left(\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda^0}{T^0}\right). \tag{18}$$

Für den Biegungsapparat wuchs während der etwa 2 Jahre dauernden Beobachtungen infolge der Abnutzung der Carneolschneide λ^0/T^0 allmählich von 0,000231 bis 0,000253, für den Drillungsapparat blieb es gleich 0,000154 und zwar galt dieser Werth eigenthümlicher Weise mit und ohne Verstärkungsring.

Bei den Metallen mit geringer innerer Reibung rührte ein sehr bedeutender Theil der schliesslich beobachteten Dämpfung vom Luftwiderstande her, bei den mit grosser konnte er fast vernachlässigt werden.

Die eigentliche Untersuchung des logarthmischen Decrementes bot wegen der Kleinheit der Schwingungdauer einige Schwierigkeit. Schliesslich lieferte eine photographische Methode alle zu wünschende Genauigkeit und Bequemlichkeit.

Mit den schwingenden Scheiben war je ein kleiner Hohlspiegel verbunden, der das Bild eines sehr feinen Inductionsfunkens auf eine rotirende, mit photographischem Papier überzogene Trommel warf. Auf demselben erschien bei der Entwickelung des Bildes eine sehr zarte, aus unzähligen feinen Pünktchen gebildete Wellenlinie mit abnehmender Amplitude, deren Ausmessung mit dem Kathetometer vorgenommen werden konnte.

Die Resultate dieser Messungen zeigten, dass das logarithmische Decrement λ bei einer und derselben Beobachtungs-

Digitized by Google

weise mit der Amplitude A und zwar bei starker Dämpfung sehr stark abnahm; die Abnahme liess sich indess durch die Formel

$$\lambda = A + A_1 A^2, \tag{19}$$

die sich auch theoretisch rechtfertigen lässt, ausserordentlich genau darstellen. Bezüglich der Berechnung von A und A_1 aus der Reihe der gemessenen Amplituden muss ich mich begnügen auf die Originalarbeit zu verweisen.

Die auf unendlich kleine Amplituden begogenen Decremente A sind dann in Formel (18) an Stelle von λ einzusetzen, um den Luftwiderstand zu eliminiren;

$$l = A - \frac{\lambda^0 T}{T^0} \tag{20}$$

ist als das wegen des Luftwiderstandes corrigirte, auf unendlich kleine Amplituden bezogene Decrement anzusehen.

Um eine Vorstellung davon zu geben, wie genau die Beobachtungen durch die Formel (19) wiedergegeben werden, theile ich hier die Vergleichung zweier besonders ausführlicher Beobachtungsreihen mit der Berechnung mit.

Die erste Reihe bezieht sich auf Biegungsschwingungen eines Stäbchens von Phosphorbronze (Nr. 8), die sich durch besonders geringe Dämpfung auszeichnet. Das Intervall der Beobachtungen beträgt etwa 120 Schwingungen. Die beobachteten Werthe sind die Mittel aus drei Reihen; die Einheiten sind Millimeter:

beob.	21,64	19,28	17,21	15,37	13,75	12,30	21,00	9,84	8,85	
ber.	21,71	19,31	17,21	15,36	13,73	12,28	11,00	9,86	8,84	
beob.	7,92	7,12	6,39	5,72	5,16	4,63	4,16	3,72	3,36	3,00
ber.	7,93	7,12	6,39	5,73	5,15	4,62	4,15	3,73	3,35	3,01.

Die Reihe ist berechnet mit den Zahlen:

$$A = 8{,}82 \,.\, 10^{-4}, \quad A_1 = 0{,}20 \,.\, 10^{-6}.$$

Das logarithmische Decrement nimmt in dieser Reihe von etwa $9{,}8 \,.\, 10^{-4}$ bis $8{,}8 \,.\, 10^{-4}$ ab; die Uebereinstimmung ist innerhalb der Grenze der directen Beobachtungsfehler eine vollkommene.

Eine zweite Reihe bezieht sich auf die Biegungsschwingungen eines Stäbchens von Cadmium (Nr. 2), welche Substanz unter allen von mir beobachteten die grössten Dämpfungen

Digitized by Google

zeigte. Das Intervall zwischen zwei Messungen beträgt hier nur 10 Schwingungdauern:

beob.	12,82	9,44	7,06	5,88	4,16	3,23	2,56	2,00	1,57
ber.	12,89	9,33	7,02	5,88	4,18	3,26	2,55	2,00	1,57.

$$\Lambda = 240 \,.\, 10^{-4}, \quad \Lambda_1 = 67{,}0 \,.\, 10^{-6}.$$

Trotzdem hier das logarithmische Decrement von $340 \,.\, 10^{-4}$ bis $240 \,.\, 10^{-4}$ abnimmt, ist die Uebereinstimmung noch sehr befriedigend.

III. Beobachtungsresultate.

Das Ziel der Beobachtungen war festzustellen, welchen Antheil an der wahrnehmbaren Dämpfung der Schwingungen die innere Reibung, wie sie in I definirt ist, besitzt, und, wenn möglich, zu numerischen Bestimmungen der Dämpfungsconstanten zu gelangen, aus denen sich dann, wie oben gezeigt, die Reibungsmoduln und Reibungsconstanten berechnen lassen.

Zur Erreichuug des ersten Zieles war es nöthig, die Bedingungen der Beobachtung, so weit es die benutzten Apparate gestatteten, zu verändern, und die so erhaltenen Resultate mit der Theorie der innern Reibung zu vergleichen. Fand sich Uebereinstimmung, so konnten dann auch die von der Theorie gewiesenen Folgerungen aus den erhaltenen Zahlen gezogen werden.

Das zu prüfende Resultat der Theorie ist die Formel (14), in welcher nach dem Vorstehenden λ durch das corrigirte und auf unendlich kleine Amplituden bezogene Decrement zu ersetzen ist, also die Beziehung:

$$\alpha = \frac{l\,T}{2\pi^2},$$

welche aussagt, dass das Product aus Decrement und Schwingungsdauer eine der beobachteten Substanz individuelle Constante ist. λ und T liessen sich aber ändern durch verschiedene Wahl der Dimensionen des schwingenden Prismas und des Trägheitsmomentes der an der Bewegung theilnehmenden Massen. In beiden Hinsichten ist die Prüfung vorgenommen worden.

Von den Dimensionen variirte ich besonders die Dicke, da dieselbe viel grösseren Einfluss auf T und λ hat, als Breite und Länge; erstere tritt nämlich in dritter Potenz auf, während

Digitized by Google

letztere linear vorkommen. Grenzwerthe für die Dicke waren 0,8 mm und 1,5 mm; die Breite blieb nahezu gleich 6 mm, die Länge war meist nahe gleich 100 mm. Das Trägheitsmoment liess sich nur am Drillungsapparate durch Anbringung oder Beseitigung des oben beschriebenen Verstärkungsringes variiren.

Wenn die Resultate der Beobachtung mit der obigen Formel unvereinbar waren, musste nach einer andern Erklärung der Dämpfung der Schwingungen gesucht werden. Hier bot sich zunächst die zu diesem Zwecke schon mehrfach herangezogene elastische Nachwirkung, für welche zunächst Herr Boltzmann[1]) einen Ansatz aufgestellt hat. Aus demselben folgt unter bestimmten Hülfsannahmen, dass bei gedämpften Schwingungen das corrigirte logarithmische Decrement l selbst eine der Substanz individuelle Constante ist. Bei der grossen Abweichung dieses Resultates von dem der Theorie der inneren Reibung schien die Entscheidung von besonderem Interesse. Wo sie zu Gunsten der Boltzmann'schen Formeln ausfiel, durfte man dann hoffen, auch die Constanten jener Theorie für gewisse Substanzen zu bestimmen und speciell die Frage zu entscheiden, ob, wie Herr Boltzmann vermuthet, die räumliche Dilatation von elastischer Nachwirkung nicht begleitet ist.

Die zahlreichsten Beobachtungen sind an Phosphorbronze angestellt, weil ich das Material für besonders dicht und zuverlässig hielt, allerdings nicht mit vollem Rechte, da Gussporen doch nicht ganz fehlten. Ich gebe von ihnen, ebenso wie von den auf andere Substanzen bezüglichen, nur die Endresultate, indem ich bezüglich aller Einzelheiten auf die Originalarbeit verweise.

Bronze.

Biegung.				
Nr. 1.	$T = 0{,}707$,	$l_\beta = 10{,}13 \cdot 10^{-4}$,	$\alpha_\beta = 36.3 \cdot 10^{-6}$	
„ 2.	$= 0{,}714$,	$= 10{,}13$ „ ,	$= 36{,}6$	„
„ 3.	$= 0{,}718$,	$= 10{,}76$ „ ,	$= 39{,}4$	„
„ 4.	$= 0{,}720$,	$= 9{,}23$ „ ,	$= 33{,}7$	„
„ 5.	$= 0{,}537$,	$= 14{,}21$ „ ,	$= 38{,}6$	„
„ 6.	$= 0{,}556$,	$= 14{,}09$ „ ,	$= 39{,}7$	„
„ 7.	$= 1{,}010$,	$= 6{,}13$ „ ,	$= 31{,}7$	„

1) L. Boltzmann, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 7. p. 636. 1876.

Digitized by Google

Nr.	8.	$T =$	1,030,	$l_\beta =$	$6{,}45 \cdot 10^{-4}$,	$\alpha_\beta =$	$33{,}6 \cdot 10^{-6}$	
„	9.	=	1,045,	=	7,91 „ ,	=	40,8	„
„	10.	=	1,0185,	=	6,50 „ ,	=	34,4	„
„	11.	=	0,529,	=	14,55 „ ,	=	39,0	„
„	12.	=	0,525,	=	14,75 „ ,	=	39,2	„
„	13.	=	0,824,	=	7,46 „ ,	=	31,2	„
„	14.	=	0,843,	=	8,78 „ ,	=	37,5	„
„	15.	=	0,866,	=	8,83 „ ,	=	38,0	„

Zu diesen Zahlen ist Folgendes zu bemerken. Die Stäbchen Nr. 1)—8) sind zuerst hergestellt und beobachtet. Die Resultate für α_β zeigen eine Abnahme von α_β mit wechselnder Schwingungsdauer d. h. mit abnehmender Dicke. Ich vermuthete, dass hier die oben erwähnte als Folge der Bearbeitung auftretende Oberflächenschicht eine Rolle spielte, und liess zunächst 2) und 3) von 1 mm Dicke auf 0,8 mm mit aller Vorsicht abfeilen, um diese Schicht vielleicht zu beseitigen; diese Stäbchen sind als Nr. 9) und 10) aufgeführt. Schliesslich sind 11) und 12) neu in 1,25 mm Dicke hergestellt, darnach auf 0,9 mm abgefeilt und geschliffen und in diesem Zustande als 14) und 15) bezeichnet. Man erkennt, dass mit gesteigerter Vorsicht bei der Bearbeitung der Einfluss der Dicke auf α_β immer mehr verschwindet. Um zu untersuchen, in wie weit die *Länge* der Stäbchen auf α_β influirt, kürzte ich das besonders werthlose Stäbchen 7) auf $^2/_3$ seiner Länge und bezeichnete es so mit 13); das in diesem Zustande gefundene α_β stimmt vollständig mit dem früheren.

Bezüglich der *Biegungsschwingungen* scheinen sonach die Beobachtungen in Bronze in Uebereinstimmung mit der Theorie der innern Reibung zu stehen, und man kann das Mittel der oben erhaltenen Zahlen mit Ausschluss von Nr. 7) und 13) nämlich

$$\alpha_\beta = 37{,}5 \cdot 10^{-6}$$

als einen ungefähren Werth der ersten Dämpfungsconstante für Bronze ansehen.

Natürlich können die Beobachtungen nun nicht mit der Boltzmann'schen Formel stimmen; es entspricht sich im Mittel (unter Ausschluss von Nr. 7 und 13)

Digitized by Google

$$T = 0{,}537 \quad 0{,}715 \quad 0{,}880 \quad 1{,}023$$
$$l_\beta \cdot 10^4 = 14{,}40 \quad 10{,}06 \quad 8{,}54 \quad 6{,}71$$

l_β nimmt also sehr stark mit wachsendem T ab.

Drillung. Bronze.

Nr. 1. $T = 0{,}398$, $l_\gamma = 3{,}22 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 6{,}48 \cdot 10^{-6}$
„ 2. $= 0{,}411$, $= 2{,}95$ „ , $= 6{,}13$ „
„ 3. $= 0{,}408$, $= 3{,}05$ „ , $= 6{,}31$ „
„ 4. $= 0{,}405$, $= 3{,}12$ „ , $= 6{,}41$ „
„ 5. $= 0{,}307$, $= 4{,}18$ „ , $= 6{,}19$ „
„ 6. $= 0{,}319$, $= 3{,}98$ „ , $= 6{,}13$ „
„ 11. $= 0{,}306$, $= 3{,}99$ „ , $= 6{,}18$ „
„ 12. $= 0{,}304$, $= 4{,}02$ „ , $= 6{,}18$ „

Wegen der Schwierigkeit, reine Drillungsschwingungen hervorzubringen sind die Stäbchen, deren Dicke kleiner als 1 mm war, diesen Beobachtungen gar nicht unterworfen worden. Um die Schwingungsdauer in weiteren Grenzen zu verändern, wurde bei den folgenden Beobachtungen der Verstärkungsring vom Drillungsapparat entfernt.

Nr. 1. $T = 0{,}330$, $l_\gamma = 3{,}50 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 5{,}86 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $= 0{,}260$, $= 4{,}30$ „ , $= 5{,}63$ „
„ 6. $= 0{,}264$, $= 4{,}36$ „ , $= 5{,}83$ „

Im Mittel entsprechen einander

$$T = 0{,}405 \quad 0{,}312 \quad 0{,}262$$
$$l_\gamma \cdot 10^{+4} = 3{,}08 \quad 3{,}92 \quad 4{,}33$$
$$\alpha_\gamma \text{ „} = 6{,}33 \quad 6{,}16 \quad 5{,}73$$

Es ist also zwar jedenfalls l_γ stark von T abhängig, aber auch α_γ ändert sich mit T; die einfachen Formeln der inneren Reibung stellen daher die Erscheinung nicht befriedigend dar.

Fasst man sie als eine Superposition von innerer Reibung und elastischer Nachwirkung auf, so gelangt man zu der Formel

$$\alpha = \frac{l^0\, T}{2\,\pi^2} + \alpha^0 \tag{21}$$

worin l^0 den Antheil bezeichnet, den die elastische Nachwirkung zu dem logarithmischen Decrement liefert und α^0 die von dem Einfluss der Nachwirkung befreite Dämpfungsconstante ist.

Digitized by Google

Man findet aus Obigem für Bronze

$$\alpha_\gamma^0 = 4{,}70 \,.\, 10^{-6}, \quad l_\gamma^0 = 0{,}829 \,.\, 10^{-4}.$$

Diese Zahlen sind naturgemäss als mit Hülfe einer Hypothese berechnet, wenig sicher.

Biegung. Messing.

Nr. 1. $T = 0{,}726$, $l_\beta = 6{,}74 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 26{,}7 \,.\, 10^{-6}$
„ 2. $T = 0{,}721$, $l_\beta = 7{,}16 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 26{,}1 \,.\, 10^{-6}$
„ 3. $T = 0{,}751$, $l_\beta = 6{,}44 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 24{,}5 \,.\, 10^{-6}$
„ 4. $T = 0{,}732$, $l_\beta = 6{,}62 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 24{,}6 \,.\, 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}822$, $l_\beta = 5{,}65 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 23{,}5 \,.\, 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}844$, $l_\beta = 5{,}91 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 25{,}3 \,.\, 10^{-6}$
„ 7. $T = 0{,}578$, $l_\beta = 8{,}43 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 24{,}7 \,.\, 10^{-6}$
„ 8. $T = 0{,}592$, $l_\beta = 7{,}13 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 21{,}4 \,.\, 10^{-6}$

Im Mittel entspricht sich

$T =$	0,833	0,732	0,585
$l_\beta \,.\, 10^{+4} =$	5,78	6,74	7,78
$\alpha_\beta \,.\, 10^{+6} =$	24,4	25,0	23,0

l_β wächst stark, während α_β mehr constant ist;

$$\alpha_\beta = 23{,}8 \,.\, 10^{-6}$$

kann als die erste Dämpfungsconstante für Messing angesehen werden.

Drillung. Messing.

Nr. 1. $T = 0{,}438$, $l_\gamma = 3{,}09 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 6{,}85 \,.\, 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}441$, $l_\gamma = 3{,}11 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 6{,}94 \,.\, 10^{-6}$
„ 7. $T = 0{,}305$, $l_\gamma = 3{,}47 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 5{,}36 \,.\, 10^{-6}$
„ 8. $T = 0{,}318$, $l_\gamma = 3{,}33 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 5{,}36 \,.\, 10^{-6}$

Ferner ohne Verstärkungsring

Nr. 7. $T = 0{,}253$, $l_\gamma = 3{,}75 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 4{,}81 \,.\, 10^{-6}$
„ 8. $T = 0{,}265$, $l_\gamma = 3{,}79 \,.\, 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 5{,}07 \,.\, 10^{-6}$ (?)

Unter Ausschluss der letzten verdächtigen Reihe findet sich im Mittel

$T =$	0,440	0,311	0,253
$l_\gamma \,.\, 10^{+4} =$	3,10	3,40	3,71
$\alpha^\gamma \,.\, 10^{-6} =$	6,89	5,36	4,81

Digitized by Google

Das Verhalten ist ähnlich, wie bei Bronze. Nach Formel (21) berechnet liefern diese Zahlen

$$\alpha_\gamma{}^0 = 1{,}97 \cdot 10^{-6},\ l_\gamma{}^0 = 2{,}195 \cdot 10^{-4}.$$

Kupfer.

Biegung.

Nr. 1. $T = 0{,}711,\ l_\beta = 7{,}44 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 26{,}8 \cdot 10^{-6}$
„ 2. $T = 0{,}709,\ l_\beta = 7{,}54 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 27{,}1 \cdot 10^{-6}$
„ 3. $T = 0{,}708,\ l_\beta = 7{,}58 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 27{,}2 \cdot 10^{-6}$
„ 4. $T = 0{,}734,\ l_\beta = 6{,}06 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 22{,}6 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}532,\ l_\beta = 10{,}39 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 28{,}0 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}517,\ l_\beta = 9{,}99 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 26{,}2 \cdot 10^{-6}$

Das Stäbchen Nr. 4 ist vielleicht bei der Bearbeitung zufällig etwas stärker in Anspruch genommen worden, als die übrigen, und zeigt daher eine zu kleine Dämpfung; im Uebrigen ist α_β so nahe constant, dass das Mittel aus allen Zahlen

$$\alpha_\beta = 26{,}2 \cdot 10^{-6}$$

als ein nahe richtiger Werth gelten kann.

Kupfer.

Drillung.

Nr. 1. $T = 0{,}381,\ l_\gamma = 4{,}19 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\gamma = 8{,}09 \cdot 10^{-6}$
„ 3. $T = 0{,}373,\ l_\gamma = 4{,}21 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\gamma = 7{,}95 \cdot 10^{-6}$
„ 4. $T = 0{,}390,\ l_\gamma = 4{,}20 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\gamma = 8{,}31 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}274,\ l_\gamma = 6{,}27 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\gamma = 8{,}25 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}268,\ l_\gamma = 6{,}46 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\gamma = 8{,}77 \cdot 10^{-6}$

Ohne Verstärkungsring

Nr. 6. $T = 0{,}225,\ l_\gamma = 7{,}18 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\gamma = 8{,}11 \cdot 10^{-6}.$

Hier ist auch α_γ nahe von der Schwingungsdauer unabhängig; das Mittel gibt

$$\alpha_\gamma = 8{,}18 \cdot 10^{-6}.$$

l_γ variirt bei Biegung und Drilling sehr stark mit T.

Nickel.

Biegung.

Nr. 1. $T = 0{,}553,\ l_\beta = 17{,}1 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 48{,}1 \cdot 10^{-6}$
„ 2. $T = 0{,}548,\ l_\beta = 17{,}9 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 49{,}7 \cdot 10^{-6}$
„ 3. $T = 0{,}551,\ l_\beta = 18{,}8 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 52{,}6 \cdot 10^{-6}$
„ 4. $T = 0{,}540,\ l_\beta = 17{,}0 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 46{,}5 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}375,\ l_\beta = 27{,}1 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 51{,}5 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}376,\ l_\beta = 26{,}2 \cdot 10^{-4},\ \alpha_\beta = 49{,}9 \cdot 10^{-6}$

Digitized by Google

α_β zeigt sich nahe constant; im Mittel ist [1])

$$\alpha_\beta = 49\,7{,}10^{-6}.$$

Nickel.

Drillung.

Nr. 1. $T = 0{,}310$, $l_\gamma = 10{,}8 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 16{,}9 \cdot 10^{-6}$
„ 2. $T = 0{,}308$, $l_\gamma = 11{,}8 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 18{,}4 \cdot 10^{-6}$
„ 3. $T = 0{,}310$, $l_\gamma = 11{,}3 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 17{,}8 \cdot 10^{-6}$
„ 4. $T = 0{,}306$, $l_\gamma = 9{,}6 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 14{,}9 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}214$, $l_\gamma = 14{,}4 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 15{,}6 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}217$, $l_\gamma = 13{,}9 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 15{,}2 \cdot 10^{-6}$

Ohne Verstärkungsring:

Nr. 5. $T = 0{,}178$, $l_\gamma = 16{,}6 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 15{,}0 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}179$, $l_\gamma = 18{,}5 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 16{,}8 \cdot 10^{-6}$

Der Verlauf von α_γ zeigt keine regelmässige Zu- oder Abnahme mit T; das Mittel

$$\alpha_\gamma = 16{,}3 \cdot 10^{-6}$$

wird daher der angenäherte richtige Werth der zweiten Dämpfungsconstante sein.

Kupfer und Nickel scheinen nach dieser Zusammenstellung den einfachen Gesetzen der inneren Reibung nahezu zu folgen.

Man kann daher aus den für sie gefundenen Dämpfungsconstanten α_β und α_γ die Reibungsmoduln und Reibungsconstanten wirklich berechnen. Hierzu sind die Elasticitätsmoduln dieser Substanzen nöthig; eigens zu ihrer Bestimmung angestellte Beobachtungen haben in absolutem Maasse ergeben:

für Kupfer:

$$s = 0{,}934 \cdot 10^{-12}, s_2 = 2{,}195 \cdot 10^{-12}, s_1 = -0{,}163 \cdot 10^{-12},$$

für Nickel

$$s = 0{,}499 \cdot 10^{-12}, s_2 = 1{,}300 \cdot 10^{-12}, s_1 = -0{,}151 \cdot 10^{-12}.$$

Nun folgt durch Combination von (16) und (17)

$$\alpha_\beta = \frac{n}{s} = \frac{2a_2}{s}(s^2 + 2s_1^2) + \frac{a_1}{s}(s + 2s_1)^2,$$

$$\alpha_\gamma = \frac{n_2}{s_2} = a_2 s_2$$

und hieraus lässt sich leicht berechnen:

1) In der Originalabhandlung steht durch ein Versehen 59,4.

Digitized by Google

für Kupfer:

$n = 24{,}3 \cdot 10^{-18}$, $n_2 = 17{,}9 \cdot 10^{-18}$ also $n_1 = 15{,}3 \cdot 10^{-18}$.
$a_1 = 47{,}3 \cdot 10^6$, $a_2 = 3{,}73 \cdot 10^6$, also $a = 54{,}8 \cdot 10^6$;

für Nickel[1]):

$n = 24{,}8 \cdot 10^{-18}$. $n_2 = 21{,}2 \cdot 10^{-8}$ also $n_1 = 14{,}2 \cdot 10^{-18}$,
$a_1 = 448 \cdot 10^6$, $a_2 = 12{,}5 \cdot 10^6$, also $a = 473 \cdot 10^6$.

Die Constanten a und a_1, welche nach (1) und (15) in den Ausdrücken für die *normalen* Druckcomponenten auftreten, erweisen sich als viel grösser wie a_2, mit welchem die Werthe der tangentialen Componenten proportional sind.

Was die absoluten Werthe angeht, so bestimmen die Beobachtungen über innere Reibung in tropfbaren Flüssigkeiten nur die Constante a_2, da wegen der Incompressibilität die normalen Componenten zum Theil unwirksam werden. Diese Constante findet sich bei Wasser in denselben absoluten Einheiten gleich 0,012; der für Kupfer und Nickel gefundene Werth von a_2 und noch mehr von a und a_1 ist also enorm viel grösser.

Die vier Metalle Bronze, Messing, Kupfer, Nickel nehmen eine Ausnahmestellung ein, indem sie entweder für Biegung und Drillung, oder wenigstens für Biegung allein den einfachen Gesetzen der inneren Reibung nahezu folgen. Die übrigen von mir untersuchten von grösserer, zum Theil sehr grosser Dämpfung weichen in ihrem Verhalten sämmtlich mehr oder weniger hiervon ab; bei einigen ist nicht die Dämpfungsconstante a sondern das corrigirte logarithmische Decrement l von der Schwingungsdauer nahezu unabhängig, wie dies die Boltzmann'sche Theorie der elastischen Nachwirkung verlangt, bei anderen wächst l und a mit wachsender Schwingungsdauer, sodass die Erscheinung auch nicht durch Zusammenwirkung von Reibung und Nachwirkung erklärt werden kann. Für diese habe ich die Dämpfungsconstante unten gar nicht mitgetheilt, da sie keine Bedeutung besitzt.

1) Diese Werthe sind gegenüber den in der Originalabhandlung gegebenen zum Theil berichtigt.

Digitized by Google

Gussstahl.

Biegung.

Nr. 1. $T = 0{,}722$, $l_\beta = 21{,}0 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 76{,}1 \cdot 10^{-6}$
„ 2. $T = 0{,}721$, $l_\beta = 21{,}4 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 76{,}1 \cdot 10^{-6}$
„ 3. $T = 0{,}724$, $l_\beta = 21{,}2 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 77{,}8 \cdot 10^{-6}$
„ 4. $T = 0{,}713$, $l_\beta = 21{,}5 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 77{,}7 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}508$, $l_\beta = 24{,}0 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 61{,}7 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}518$, $l_\beta = 23{,}8 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 62{,}4 \cdot 10^{-6}$

Im Mittel entspricht sich

$T =$	0,513	0,720
$l_\beta 10^{+4} =$	23,9	21,3
$\alpha_\beta 10^{+6} =$	62,0	77,0

Drillung.

Nr. 1. $T = 0{,}397$, $l_\gamma = 20{,}61 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 41{,}4 \cdot 10^{-6}$
„ 2. $T = 0{,}402$, $l_\gamma = 20{,}37 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 41{,}5 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}292$, $l_\gamma = 19{,}33 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 28{,}6 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}235$, $l_\gamma = 18{,}11 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 21{,}6 \cdot 10^{-6}$

Letzteres ohne Verstärkungsring. Im Mittel:

$T =$	0,235	0,292	0,400
$l_\alpha \cdot 10^{+4} =$	21,6	28,6	41,4
$\alpha'_\alpha \cdot 10^{+6} =$	18,11	19,33	20,49

Aluminium.

Biegung.

Nr. 2. $T = 0{,}934$, $l_\beta = 8{,}44 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 39{,}9 \cdot 10^{-6}$
„ 3. $T = 0{,}956$, $l_\beta = 7{,}96 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 38{,}6 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}684$, $l_\beta = 7{,}24 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 25{,}1 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}684$, $l_\beta = 7{,}42 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\beta = 25{,}7 \cdot 10^{-6}$

Im Mittel

$T =$	0,684	0,945
$l_\beta \cdot 10^{+4} =$	7,33	8,20
$\alpha_\beta \cdot 10^{+6} =$	25,4	39,3.

Drillung.

Nr. 2. $T = 0{,}520$, $l_\gamma = 6{,}39 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 16{,}8 \cdot 10^{-6}$
„ 4. $T = 0{,}542$, $l_\gamma = 5{,}66 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 15{,}6 \cdot 10^{-6}$
„ 5. $T = 0{,}387$, $l_\gamma = 6{,}00 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 11{,}75 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}387$, $l_\gamma = 6{,}49 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 12{,}72 \cdot 10^{-6}$

Ferner ohne Verstärkungsring:

Nr. 5. $T = 0{,}321$, $l_\gamma = 6{,}00 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 9{,}76 \cdot 10^{-6}$
„ 6. $T = 0{,}320$, $l_\gamma = 6{,}44 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_\gamma = 10{,}43 \cdot 10^{-6}$

Digitized by Google

Im Mittel:

$T =$	0,320	0,387	0,521
$l_\gamma \cdot 10^{+4} =$	6,22	6,25	6,03
$\alpha_\gamma \cdot 10^{+6} =$	10,10	12,24	16,2.

l_γ ist hier anscheinend von T nahezu unabhängig.

Gusseisen.

Biegung.

Nr. 2. $T = 0{,}661$, $l_\beta = 208 \cdot 10^{-4}$
„ 3. $T = 0{,}641$, $l_\beta = 211 \cdot 10^{-4}$
„ 5. $T = 0{,}480$, $l_\beta = 168 \cdot 10^{-4}$
„ 6. $T = 0{,}483$, $l_\beta = 163 \cdot 10^{-4}$

Drillung.

Nr. 2. $T = 0{,}363$, $l_\gamma = 131 \cdot 10^{-4}$
„ 3. $T = 0{,}355$, $l_\gamma = 150 \cdot 10^{-4}$
„ 5. $T = 0{,}269$, $l_\gamma = 105 \cdot 10^{-4}$
„ 6. $T = 0{,}269$, $l_\gamma = 97 \cdot 10^{-4}$

Cadmium.

Biegung.

Nr. 1. $T = 0{,}892$, $l_\beta = 252 \cdot 10^{-4}$
„ 2. $T = 0{,}901$, $l_\beta = 238 \cdot 10^{-4}$
„ 3. $T = 0{,}908$, $l_\beta = 257 \cdot 10^{-4}$
„ 4. $T = 0{,}921$, $l_\beta = 249 \cdot 10^{-4}$
„ 5. $T = 1{,}208$, $l_\beta = 259 \cdot 10^{-4}$
„ 6. $T = 1{,}220$, $l_\beta = 262 \cdot 10^{-4}$

Drillung.

Nr. 2. $T = 0{,}545$, $l_\gamma = 308 \cdot 10^{-4}$
„ 6. $T = 0{,}715$, $l_\gamma = 311 \cdot 10^{-4}$

Hier scheint bei Biegung und Drillung l nahezu constant zu sein, wie dies die Boltzmann'sche Theorie der elastischen Nachwirkung fordert.

Dies sind die Metalle, bei denen ich den Einfluss der Dimensionen und dadurch der Schwingungsdauer auf die Werthe des logarithmischen Decrementes ausführlicher untersucht habe. Bei Zinn und Silber war es nicht möglich, befriedigend übereinstimmende Zahlen zu erhalten, wahrscheinlich weil diese Substanzen durch die Bearbeitung sehr stark beeinflusst werden. Hier, wie bei Magnesium, Zink und Wismuth will ich nur die logarithmischen Decremente angeben, die ich für Stäbe von beiläufig 1 mm Dicke, 6 mm Breite und

100 mm Länge erhalten habe und will diesen Zahlen, um eine Uebersicht eines Theiles meiner Resultate zu ermöglichen, diejenigen Werthe beifügen, die in den vorstehenden ausführlicheren Beobachtungstafeln sich auf Stäbe der gleichen Dimensionen beziehen. Ordnet man sie nach ihrer Grösse, so erhält man die folgenden Reihen, in welchen der Kürze halber *St*, *Bo* und *Me* für Gussstahl, Bronze und Messing gesetzt ist.

Logarithmische Decremente.

$l_\beta \cdot 10^4$		$l_\gamma \cdot 10^4$	
Me	6,74	Bo	3,08
Cu	7,15	Me	3,10
Al	8,20	Cu	4,20
Bo	10,06	Al	6,03
Ni	17,7	Ni	10,9
St	23,9	Ag	16,5(?)
Ag	38 (?)	St	19,3
Zn	60,5	Zn	58,1
Mg	69	Mg	65 (?)
Sn	129	Sn	110
Bi	160	Te	140
Te	210	Bi	150
Cd	252	Cd	308

Betont mag nochmals werden, dass die Zahlen an sehr wahrscheinlich isotropem Material, nämlich an Stäben, die aus gegossenen und im Uebrigen unbearbeiteten Blöcken geschnitten sind, erhalten wurden.

Die Resultate der vorstehend beschriebenen Beobachtungen sind etwa folgende.

Von den untersuchten Metallen befolgen innerhalb des Umfanges, in dem sich die Umstände variiren liessen, *Kupfer* und *Nickel* nahezu die Gesetze, welche im Eingang aus dem für die innere Reibung fester Körper gemachten Ansatz gefolgert sind. *Messing* und *Bronze* gehorchen ihnen bei Biegungsschwingungen, nicht aber bei Drillungsschwingungen; die Erscheinungen, welche sie bei letzteren zeigen, lassen sich als eine Superposition der Wirkung von innerer Reibung und elastischer Nachwirkung — letztere nach dem Boltzmann'schen Ansatz behandelt — auffassen. Cadmium liefert logarithmische Decremente, die nahezu von der Schwingungsdauer unabhängig sind und bietet demgemäss das Beispiel einer bei

Digitized by Google

Biegung und Drillung mit den Boltzmann'schen Formeln übereinstimmenden Substanz. Von den übrigen Metallen haben die meisten logarithmische Decremente ergeben, welche mit wachsender Schwingungsdauer selbst wachsen und demgemäss mit beiden Theorien unvereinbar sind.

Hieraus folgt, dass für die Beschreibung der Gesammtheit der beobachteten Erscheinungen man auch mit der Superposition der Wirkung von innerer Reibung und Nachwirkung nicht ausreicht, sondern man den allgemeineren Maxwell'schen Ansatz benutzen müssen wird, der die Druckcomponenten durch Reihen darstellt, die nach steigenden Differentialquotienten der Deformationsgrössen nach der Zeit fortschreiten. Dieselben stellen sich als eine Erweiterung der an die Spitze dieser Mittheilung gestellten Formeln (1) dar. Zu ihrer Anwendung schien indessen das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht umfangreich genug.

Schliesslich sei noch auf eine merkwürdige Folgerung aus den gefundenen Zahlen hingewiesen. Gleichviel ob die betrachteten Substanzen den Gesetzen der inneren Reibung oder der elastischen Nachwirkung folgen, jederzeit ergibt sich aus ihnen, dass diejenigen Constanten, welche die normalen Druckcomponenten A_x, B_y, C_z messen, viel grösser sind als diejenigen, mit welchen die tangentialen B_z, C_x, A_y proportional sind. Daraus folgt aber unter anderem, dass bei allseitig gleicher Compression Reibung und Nachwirkung nicht nur nicht verschwindend, sondern umgekehrt äusserst gross sind. Es dürfte dieses Resultat gegen diejenigen Theorien sprechen, welche versuchen, diese Wirkungen aus einer Drehung der Moleküle der ponderabeln Substanzen zu erklären; denn bei allseitig gleichem Drucke kann nach Symmetrie von einer Drehung der Moleküle nicht wohl die Rede sein.

Göttingen, Sept. 1892.

Digitized by Google

X. *Ueber die Messung der Diffusionscoefficienten von Flüssigkeiten; von F. Niemöller.*

In Folgendem soll über eine Methode berichtet werden, die eine genaue Messung der Diffusionscoefficienten chemischer Substanzen gestattet und, was die Zuverlässigkeit der durch sie gewonnenen Resultate anbetrifft, den bisher benutzten chemischen und optischen Methoden mindestens gleichwerthig sein dürfte.

Bei genauen Messungen der Diffusionscoefficienten wird man die Diffusion in Röhren mit engem Querschnitt stattfinden lassen, um die den Vorgang störenden hydrodynamischen Bewegungen, welche durch Erschütterungen oder Temperaturänderungen hervorgerufen werden, möglichst auszuschliessen. Auch muss aus demselben Grunde die Ausbreitung der Substanz der Richtung der Schwere entgegengesetzt erfolgen.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, könnte man den Versuch in folgender Weise ausführen.

Eine oben geschlossene enge Glasröhre (Diffusionsröhre) wird mit destillirtem Wasser gefüllt und mit dem offenen Ende in ein grösseres Gefäss getaucht, welches eine Lösung der Substanz von bekannter Concentration enthält. Aus der chemisch bestimmten Menge der nach einiger Zeit in die Röhre eingedrungenen Substanz kann man dann, unter der Voraussetzung, dass die Concentration im Gefässe sich während des Vorganges nicht merklich ändert, den Diffusionscoefficienten berechnen. Eine nähere Ueberlegung zeigt jedoch, dass die Ausführung des Versuches in dieser Form genaue Resultate kaum wird liefern können. Zunächst gibt der Versuch keine Entscheidung über die Zulässigkeit der Voraussetzung, da er nicht den Diffusionsvorgang in seinem ganzen Verlaufe beobachten lässt. Ausserdem dringt beim Eintauchen in die Lösung eine gewisse Quantität der Substanz in die Röhre, wie man leicht erkennt, wenn man eine mit Wasser gefüllte Röhre mit der Oberfläche einer stark gefärbten Flüssigkeit in Berührung

Digitized by Google

bringt. Man bemerkt eine sofort eintretende Trübung des Wassers im unteren Theile der Röhre, die bei Röhren von mehr als 5 mm Durchmesser oft noch 6 mm oberhalb der Oeffnung erkennbar ist. Ueber die Menge dieser eingedrungenen Substanz lässt uns der Versuch völlig im Unklaren.

Ich habe deshalb versucht, den Diffusionscoefficienten aus der Aenderung des galvanischen Leitungswiderstandes der Flüssigkeitssäule in der Röhre zu berechnen. Freilich darf bei diesem Verfahren als Lösungsmittel der Substanz kein destillirtes Wasser genommen werden, denn dann müsste auch die Röhre mit destillirtem Wasser gefüllt werden und der Anfangswiderstand würde unmessbar gross sein. Man wird deshalb als Lösungsmittel der Substanz destillirtes Wasser nehmen, das durch Zusatz von solchen Säuren, welche die Substanz nicht zersetzen, oder solchen Salzen, welche mit der Substanz keine Wechselzersetzung eingehen, leitend gemacht ist und mit dieser Flüssigkeit auch die Röhre füllen. Nach Ermittelung des Diffusionscoefficienten der Substanz für Lösungsmittel, die sich durch einen grösseren oder geringeren Procentgehalt desselben Zusatzes unterscheiden, wird man dann den Coefficienten für destillirtes Wasser leicht berechnen können. Bei meinen Versuchen, die nur den Zweck hatten, die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, habe ich mich auf die Untersuchung der Diffusionsgeschwindigkeit von Salmiak in 1 proc. Kochsalzlösung beschränkt.

Zunächst musste eine Formel für den Widerstand einer Mischung aufgestellt werden, die durch Auflösen von e g Salmiak in 100 g Kochsalzlösung erhalten wird. Zu dem Zwecke wurden ausser der 1 proc. Kochsalzlösung, die mit A bezeichnet werden möge, noch sechs andere Flüssigkeiten hergestellt, indem man zu je 100 g der Flüssigkeit A der Reihe nach $^1/_6$ g, $^2/_6$ g, ... $^6/_6$ g Salmiak zusetzte. Von der letzten Flüssigkeit, B, wurde ein grösseres Quantum hergestellt. Nachdem sämmtliche Flüssigkeiten die Temperatur des Beobachtungsraumes angenommen hatten — es war dies ein gewölbter Keller, dessen Temperatur sich sehr langsam änderte — wurden mit der Telephonbrücke die Widerstände der Flüssigkeiten beobachtet. Als Vergleichswiderstand diente Zinkvitriol, dessen Temperatur bei jeder Messung beobachtet wurde. Setzt man den Widerstand der

Digitized by Google

Flüssigkeit $A = 1$, so lässt sich der Widerstand einer Mischung von e g Salmiak und 100 g der Flüssigkeit A berechnen aus

$$w = \frac{1 + 0{,}12222\,e}{1 + 1{,}62\,e} \tag{1}$$

Nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Widerstände.

e g	w beob.	w beob.	Diff.
$\frac{1}{6}$	0,799	0,803	− 0,004
$\frac{2}{6}$	0,675	0,676	− 0,001
$\frac{3}{6}$	0,590	0,586	+ 0,004
$\frac{4}{6}$	0,523	0,520	+ 0,003
$\frac{5}{6}$	0,467	0,469	− 0,002
$\frac{6}{6}$	0,428	0,429	− 0,001

Die Formel für w gilt für eine Temperatur von 9,5°: da sie das Verhältniss der Widerstände von zwei verdünnten Lösungen angibt und diese nach F. Kohlrausch mit zunehmender Temperatur nahezu gleichmässig abnehmen, so ist die Formel auch noch anwendbar für Temperaturen, die um einige Grade von 9,5° abweichen.

Mit Hülfe der Formel für w lässt sich nun leicht berechnen, wie gross der Widerstand W_t der Röhre t Stunden nach dem Eintauchen sein wird. Bedeutet e in der Formel (1) den Gehalt an Salmiak in der Entfernung von x mm von der unteren Oeffnung, so ist offenbar, wenn der Anfangswiderstand $= 1$ und die Länge der Röhre $= a$ gesetzt wird:

$$W_t = \frac{1}{a}\int_0^a w\,dx$$

Setzt man ferner voraus, dass die Concentration der die Röhre umgebenden Flüssigkeit während der Versuchsdauer constant bleibt, so findet man aus der bekannten Differentialgleichung für die Diffusion $\varkappa\,\partial^2 e/\partial x^2 = \partial e/\partial t$ für e die Reihe

$$e = 1 - \frac{4}{\pi}\sin\frac{\pi x}{2a}\,\tau - \frac{4}{3\pi}\sin\frac{3\pi x}{2a}\,\tau^9 - \ldots$$

in welcher zur Abkürzung gesetzt ist

$$\tau = e^{-\frac{\varkappa \pi^2 t}{a^2}} \tag{2}$$

Digitized by Google

Das Integral ist richtig, denn für alle Werthe von t ist $e = 1$, wenn $x = 0$ ist und die mit $\partial e/\partial x$ proportionale Geschwindigkeit verschwindet am oberen geschlossenen Ende der Röhre. Ausserdem verschwindet die Reihe für alle Werthe von x, wenn $t = 0$ ist, vermöge der bekannten Gleichung

$$\frac{\pi}{4} = \sin\left(\frac{\pi x}{2h}\right) + \tfrac{1}{3}\sin\left(\frac{3\pi x}{2h}\right) + \ldots$$

Substituirt man die Reihe für e in (1), so ergeben die Formeln von Gauss für die näherungsweise Berechnung eines bestimmten Integrals

$$W_t = 0{,}7272 + 0{,}8290\,(\tau - 0{,}8) + 1{,}356\,(\tau - 0{,}8)^2 + 2{,}425\,(\tau - 0{,}8)^3 + 4{,}533\,(\tau - 0{,}8)^4.$$

Diese Gleichung ist für Werthe von τ zwischen 0,9 und 0,6 gültig. — Hat man durch einen Versuch das Verhältniss W_t des Widerstandes zum Anfangswiderstand ermittelt, so kann man aus obiger Gleichung τ berechnen und aus (2) die Constante $\varkappa$. Aus (2) folgt, dass $\log \tau/t$ ein constanter Quotient sein muss.

Bei meinen ersten Versuchen benutzte ich eine Röhre von 44 mm Länge und 2 mm Durchmesser, in welche oben ein in einer Halbkugel endigender Platindraht eingeschmolzen war. Zunächst wurde die Röhre mit der Flüssigkeit A gefüllt und in ein mit derselben Flüssigkeit gefülltes Gefäss getaucht, in welcher sich auch die 6 qcm grosse Platinelectrode P befand. Man beobachtete zuerst den Widerstand W_0 der Röhre, indem die Oeffnung gegen P gedrückt wurde, darauf den etwas grösseren Widerstand $W_0 + \alpha$, nachdem die Röhre soweit gehoben war, dass ihre Oeffnung sich 6 cm über P befand. α ist der Widerstand, den der Strom auf dem Wege von P bis zum Eintritt in die Röhre erfährt. Tauchte man hierauf die Röhre in das mit der Flüssigkeit B gefüllte Gefäss so weit ein, dass die in derselben befindliche Electrode sich ebenfalls 6 cm unterhalb der Oeffnung befand, so musste jetzt der Widerstand $W_0 + \beta$ beobachtet werden, wenn β den Widerstand bezeichnet, den der Strom in der besser leitenden Flüssigkeit B auf dem Wege von der Electrode bis zum Eintritt in die Röhre erfährt, und der nach obiger Tabelle $= 0.428\,\alpha$ ist. Der in der That beobachtete Widerstand war aber erheblich kleiner als $W_0 + \beta$,

wodurch constatirt war, dass ein Theil der Salmiaklösung schon beim Eintauchen in die Röhre eingedrungen war. Um das Eindringen zu verhindern, benutzte ich ein Capillarrohr, welches in eine nach aufwärts gekrümmte feine Spitze ausgezogen war. Das Capillarrohr wurde ebenfalls mit der Flüssigkeit A gefüllt und seine Spitze wurde in die Röhre eingeführt. Nachdem man die Diffusionsröhre mit der eingeführten Spitze eingetaucht hatte, wurde die Spitze langsam aus der Röhre herausgezogen, während gleichzeitig einige Tropfen der Flüssigkeit aus der Spitze in die Röhre traten. Der nunmehr beobachtete Widerstand ergab in der That nach Abzug von β für den Röhrenwiderstand den Werth W_0. — Um den störenden Einfluss eines in der Leitung auftretenden Concentrationsstromes zu annuliren, wurde die Leitung unterbrochen, sobald eine Widerstandsmessung ausgeführt war.

Folgende Tabelle enthält die Werthe von $-\log \tau / t$, die beim ersten Versuche erhalten wurden. Zeiteinheit 1 Stunde.

$t =$	16,9	24,4	41,9	48,7	65,7	73,8
$-\frac{\log \tau}{t}$ =	0,00247	0,00243	0,00229	0,00225	0,00224	0,00222

Der Quotient nimmt langsam ab, sodass sich daraus ein constanter Werth des Diffusionscoefficienten nicht berechnen lässt. Die Temperatur schwankte zwischen 8,7° und 8,2°. Dass diese Abnahme des Quotienten durch so geringe Temperaturschwankungen nicht verursacht sein konnte, zeigte eine zweimalige Wiederholung des Versuches, wobei die Temperatur nahezu constant blieb und der Quotient trotzdem dasselbe Verhalten zeigte.

Um die Ursache dieser Abnahme zu ermitteln, wählte ich eine sehr enge Diffusionsröhre mit eingeschmolzenem Platindraht. Das Resultat war noch ungünstiger. Hieraus geht hervor, dass der Strom beim Uebergange aus der Flüssigkeit in eine kleine Electrode einen Widerstand überwinden muss, der mit der Zeit zunimmt. Aus diesem Grunde musste ich Versuche mit engen Röhren in dieser einfachen Form aufgeben. Aber auch eine weite Röhre von 6 mm Durchmesser und 60 mm Länge gab keine besseren Resultate. Der Quotient sank nach 96 Stunden auf die Hälfte des zuerst beobachteten Werthes. Da der Flächeninhalt des Electroden 28 qmm be-

Digitized by Google

trug, so konnte der Uebergangswiderstand nicht die Ursache der Abnahme sein. Der Versuch zeigt vielmehr klar, dass die Voraussetzung, dass die Flüssigkeit im Gefässe während des Versuches in der Nähe der Röhrenmündung eine constante Concentration behalte, nicht ganz zutreffend ist.

Um zunächst eine während der ganzen Versuchsdauer gleichbleibende Concentration zu erzielen, wurde für eine allmähliche Erneuerung der Flüssigkeit im Gefässe Sorge getragen und zwar durch Anwendung eines Tropftrichters. Das Trichterrohr wurde vermittels eines kurzen Kautschukschlauches mit einem Glasrohre verbunden, in welchem sich ein kurzer Pfropfen aus Fliesspapier befand. Durch diese Vorrichtung erzielt man ein langsames ununterbrochenes Ausfliessen aus dem Trichter. Die untere Oeffnung reichte bis auf den Boden des Gefässes. Die aus dem Trichter austretende Flüssigkeit (6 ccm pro Stunde) bewirkte ein Steigen des Flüssigkeitsniveaus in diesem Gefässe um 2 cm in 24 Stunden.

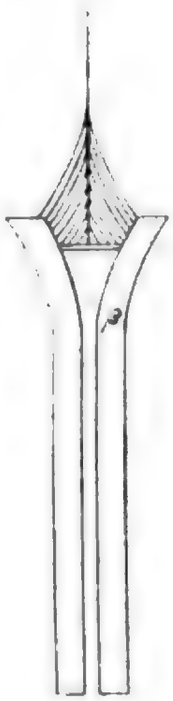


Fig. 1.

Da durch dieses Verfahren eine freilich sehr geringe Bewegung im Gefässe erzeugt wird und diese die Diffusion in weiten Röhren beeinflussen könnte, so benutzte ich bei meinen folgenden Versuchen eine enge Röhre (Durchmesser $2r = 1.04$ mm), die sich oben konisch erweiterte. In der Erweiterung (vgl. Fig. 1) war eine kreisförmige Platinelectrode von 11,9 qmm Fläche eingekittet.

Es soll zunächst eine Formel entwickelt werden für die Concentrationen c und $\bar{c}$ zur Zeit t in der Röhre und der Erweiterung. Bezeichnet ξ die Entfernung des Querschnittes q der Erweiterung vom Querschnitte β. b die Länge der Axe der Erweiterung, a die Länge der Röhre, so gelten folgende Gleichungen:

$$\varkappa \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}, \tag{3}$$

$$\varkappa \frac{\partial}{\partial \xi}\left(q \frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi}\right) = q \frac{\partial \bar{c}}{\partial t}. \tag{4}$$

$$c_{|x=0|} = 1. \tag{5}$$

$$c_{|x=a|} = \bar{c}_{|\xi=0|}. \tag{6}$$

Digitized by Google

$$\frac{\partial e}{\partial x}_{(x=a)} = \frac{\partial \bar{e}}{\partial \xi}_{(\xi=0)}. \tag{7}$$

$$\frac{\partial \bar{e}}{\partial \xi}_{(\xi=b)} = 0. \tag{8}$$

Die letzten vier Bedingungen müssen für alle Werthe von t erfüllt sein. Den Bedingungen (3) und (5) genügt die Reihe

$$e = 1 + c_1 \sin(\alpha_1 x)\, e^{-\alpha_1^2 \varkappa t} + c_2 \sin(\alpha_2 x)\, e^{-\alpha_2^2 \varkappa t} + \ldots \tag{9}$$

Der Querschnitt q der Erweiterung lässt sich mit grosser Annäherung durch ξ ausdrücken vermittels der Formel $q = r^2 \pi e^{2\beta\xi}$. Die Gleichung (4) geht dann über in

$$2\beta\varkappa \frac{\partial \bar{e}}{\partial \xi} + \varkappa \frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial \xi^2} = \frac{\partial \bar{e}}{\partial t}.$$

Ein particuläres Integral dieser Gleichung ist

$$e^{-\beta\xi}\left(A_\lambda e^{\xi\sqrt{\beta^2-\alpha_\lambda^2}} + B_\lambda e^{-\xi\sqrt{\beta^2-\alpha_\lambda^2}}\right) e^{-\alpha_\lambda^2 \varkappa t}.$$

Setzt man $\sqrt{\beta^2 - \alpha_\lambda^2} = w_\lambda$ und beschränkt sich auf Werthe von α_λ, welche kleiner als β sind, so ist w_λ reell und man erhält

$$\bar{e} = e^{-\beta\xi}\left(A_0 e^{w_0\xi} + B_0 e^{-w_0\xi}\right) e^{-\alpha_0^2\varkappa t} + e^{-\beta\xi}\left(A_1 e^{w_1\xi} + B_1 e^{-w_1\xi}\right) e^{-\alpha_1^2\varkappa t} + \ldots$$

Aus den Bedingungen (6) und (7) folgt sofort, dass $\alpha_0 = 0$, $B_0 = 0$ und $A_0 = 1$ ist. Obige Reihe geht demnach über in

$$\bar{e} = 1 + e^{-\beta\xi}\left(A_1 e^{w_1\xi} + B_1 e^{-w_1\xi}\right) e^{-\alpha_1^2\varkappa t} + \ldots \tag{10}$$

Aus den Bedingungen (6), (7) und (8) ergeben sich ferner die Gleichungen:

$$\begin{cases} A_\lambda + B_\lambda = C_\lambda \sin(\alpha_\lambda a) \\ A_\lambda(-\beta + w_\lambda) - B_\lambda(\beta + w_\lambda) = \alpha_\lambda c_\lambda \cos(\alpha_\lambda a) \\ A_\lambda(-\beta + w_\lambda) - B_\lambda(\beta + w_\lambda) e^{-2bw_\lambda} = 0. \end{cases} \tag{11}$$

Die Elimination von A_λ, B_λ und C_λ aus diesen Gleichungen liefert für α_λ die Gleichung

$$\alpha_\lambda \operatorname{tg}(\alpha_\lambda a) + \frac{\alpha_\lambda^2}{\beta + \sqrt{\beta^2 - \alpha_\lambda^2}} = \frac{2\sqrt{\beta^2 - \alpha_\lambda^2}}{e^{2b\sqrt{\beta^2-\alpha_\lambda^2}} - 1}. \tag{12}$$

Wenn aus dieser Gleichung die Grössen α_1, α_2 ... berechnet sind, findet man

Digitized by Google

$$B_\lambda = - \frac{\alpha_\lambda c_\lambda \cos(\alpha_\lambda a)}{(\beta + w_\lambda)(1 - e^{-2bw_\lambda})} \tag{13}$$

und

$$A_\lambda = \frac{\alpha_\lambda c_\lambda \cos(\alpha_\lambda a) e^{-2bw_\lambda}}{(\beta - w_\lambda)(1 - e^{-2bw_\lambda})}.$$

Es sind demnach nur noch die Coefficienten c_λ unbekannt, welche dadurch bestimmt werden, dass, wenn $t = 0$ ist, die Functionen e und e für alle Werthe von x und ξ verschwinden müssen. Für $t = 0$ gehen demnach die Reihen (9) und (10) über in die beiden folgenden:

$$-1 = f_1(x) + f_2(x) + \ldots \tag{14}$$

$$-e^{\beta\xi} = \varphi_1(\xi) + \varphi_2(\xi) + \ldots \tag{15}$$

In der ersten Gleichung ist $f_\lambda(x) = c_\lambda \sin(\alpha_\lambda x)$, in der zweiten $\varphi_\lambda(\xi) = A_\lambda e^{w_\lambda \xi} + B_\lambda e^{-w_\lambda \xi}$. Berücksichtigt man, dass $f_\lambda'' = -\alpha_\lambda^2 f_\lambda$ und $\varphi_\lambda'' = w_\lambda^2 \varphi_\lambda$, so kann man leicht beweisen, dass, falls $\lambda \leqq \mu$,

$$\int_0^a f_\lambda f_\mu \, dx + \int_0^b \varphi_\lambda \varphi_\mu \, d\xi = 0 \tag{16}$$

ist. Der Beweis ergibt sich aus den bekannten Beziehungen:

$$\int_a^b f_\lambda f_\mu \, dx = \frac{(f_\lambda f_\mu' - f_\mu f_\lambda')_a^a}{\alpha_\lambda^2 - \alpha_\mu^2}$$

$$\int_0^b \varphi_\lambda \varphi_\mu \, d\xi = \frac{(\varphi_\lambda \varphi_\mu' - \varphi_\mu \varphi_\lambda')_0^b}{-w_\lambda^2 + w_\mu^2}.$$

Da die Nenner gleich sind, so folgt aus den Bedingungen (6), (7) und (8) die Richtigkeit der Gleichung (16). Multipliciren wir demnach (14) beiderseits mit $f_\lambda \, dx$ und (15) mit $\varphi_\lambda \, d\xi$, integriren die erste Gleichung von 0 bis a, die zweite von 0 bis b und anddiren, so ist

$$-c_\lambda \int_0^a \sin(\alpha_\lambda x) \, dx - \int_0^b e^{\beta\xi} \varphi_\lambda(\xi) \, d\xi = c_\lambda^2 \int_0^a \sin^2(\alpha_\lambda x) \, dx + \int_0^b \varphi_\lambda^2(\xi) \, d\xi.$$

Mit Rücksicht auf die aus den Differentialgleichungen sich ergebenden Rechenvortheile findet man für die linke Seite den

Werth $-c_\lambda/\alpha_\lambda$. Setzt man ferner die Werthe für A_λ und B_λ aus (13) in $\varphi_\lambda = A_\lambda e^{w_\lambda \xi} + B_\lambda e^{-w_\lambda \xi}$ ein und berechnet die rechte Seite, so findet man schliesslich

$$c_\lambda = -\frac{2}{\alpha_\lambda a - \frac{1}{2}\sin(2\alpha_\lambda a) + \frac{(\beta + w_\lambda)^2 \cos^2(\alpha_\lambda a)\,\varepsilon_\lambda}{\alpha_\lambda (e^{2bw_\lambda} - 1)^2}} \tag{17}$$

wenn

$$\varepsilon_\lambda = \frac{e^{2bw_\lambda} - 1}{w_\lambda}\left(1 + \left(\frac{\beta - w_\lambda}{\beta + w_\lambda}\right)^2 e^{2bw_\lambda}\right) - 4b\left(\frac{\beta - w_\lambda}{\beta + w_\lambda}\right) e^{2bw_\lambda}.$$

Durch die Gleichungen (12), (13) und (17) sind sämmtliche in den Reihen (9) und (10) vorkommenden Grössen bestimmt. folglich lässt sich auch der Widerstand der Röhre zur Zeit t numerisch bestimmen.

Die Constanten der benutzten Röhre waren $a = 28{,}3$ mm, $b = 6{,}9$ mm, $\beta = 0{,}1929$. Aus (12) findet man dann die beiden kleinsten Wurzeln $\alpha_1 = 0{,}02765$, $\alpha_2 = 0{,}1124$. Aus (17) und (13) findet man $c_1 = -1{,}393$. $c_2 = 0{,}4902$, $A_1 = 1{,}0605$, $B_1 = -0{,}07669$.

Als Lösungsmittel des Salmiaks wurde für die folgenden Versuche eine Kochsalzlösung vom Procentgehalt 1,2 benutzt. Für dieses neue Lösungsmittel ergaben die bei 14,1° angestellten Beobachtungen statt (1) die Formel

$$w = \frac{1 + 0{,}1428\,e}{1 + 1{,}3968\,e}. \tag{18}$$

Folgende Tabelle, in welcher $e^{-\alpha_1^2 \varkappa t} = \tau$ gesetzt ist, gibt die für einige Werthe von τ berechneten Widerstände der Röhre mit Einschluss der Erweiterung:

$\tau =$	1	0,9	0,85	0,80	0,75
$W_t =$	1	0,689	0,650	0,631	0,613

Aus den Zahlen der Tabelle leitet man leicht die Formel ab

$$W_t = \frac{1 + 11{,}674\,(1-\tau)}{1 + 21{,}5\,(1-\tau)} \tag{19}$$

Die beobachteten Widerstände zur Zeit t sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

$t =$	18,3	22,5	25,1	29,0	45,7	49,4
$W_t =$	0,7231	0,7055	0,6969	0,6887	0,6489	0,6414
$\tau =$	0,9286	0,9157	0,9085	0,9007	0,8458	0,8305
$-\frac{\log \tau}{t} =$	0,00175	0,00169	0,00165	0,00156	0,00159	0,00163

Die in der dritten und vierten Horizontalreihe angegebenen Werthe für τ und $-\log\tau/t$ sind mit Hülfe der Formel (19) aus den beobachteten Widerständen berechnet. Aus dem Mittelwerthe 0,00165 für $-\log\tau/t$ findet man für k die Zahl 4.97 (mm²/Stunde). Der Werth gilt für eine Temperatur von 14,3°, da die Temperatur während des Versuches von 14,0° auf 14,6° stieg.

Obschon die Zahlen in der letzten Horizontalreihe hinreichend übereinstimmen, so veranlassten mich doch mehrere Gründe, die Form der Diffusionsröhren noch mehr abzuändern. Erstens hält es schwer, Röhren herzustellen, deren Erweiterung überall genau der Formel $q = r^2\pi e^{2\beta\xi}$ entspricht. Zweitens ist die numerische Rechnung recht umständlich. — Der Benutzung von Röhren mit beliebig gestalteten grösseren Erweiterungen scheint der Umstand entgegenzustehen, dass Temperaturänderungen ähnlich wie beim Thermometer die Flüssigkeitssäule in der Röhre verschieben. Man kann iedoch unter der Voraussetzung, dass die Temperatur des Beobachtungsraumes sich während der Versuchsdauer wenig ändert, den hieraus resultirenden Fehler vernachlässigen. Wählen wir eine Erweiterung von 5 ccm Inhalt und eine Röhre von 2 qmm Querschnitt, so würde eine Temperaturzunahme von 14° auf 15° die Flüssigkeitssäule nur um 0,3 mm verschieben, wenn der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit mit dem des Wassers übereinstimmte. Bei einer Röhrenlänge von 30 mm Länge würde der Fehler höchstens 1 Proc. betragen können.

Die Berechnung der Concentration zur Zeit t lässt sich bei Annahme einer grösseren Erweiterung mit unseren Formeln leicht durchführen. Nehmen wir zunächst eine Erweiterung von der Form $q = r^2\pi e^{2\beta\xi}$ an, deren Oeffnungswinkel sehr gross sei. Ist in der Gleichung (12) β sehr gross und α_λ klein gegen β, so geht (12) über in

$$\alpha_\lambda \operatorname{tg}(\alpha_\lambda a) = \frac{r^2\pi}{V}. \quad V = \frac{r^2\pi\left(e^{2b\beta}-1\right)}{2\beta}$$

bedeutet hier das Volumen der Erweiterung. Ist v das Volumen der Röhre, so lässt sich diese Gleichung auf die Form bringen

$$\alpha_\lambda a \operatorname{tg}(\alpha_\lambda a) = \frac{v}{V}. \tag{20}$$

Nimmt man ferner an, dass v/V den Werth $^1/_{50}$ nicht

überschreite, so findet man aus (20), dass man mit grosser Genauigkeit setzen kann $\alpha_1^2 a^2 = v / F$ und $\alpha_1 a = \lambda \pi$. Die Berechnung der Coefficienten $c_1, c_2, \ldots$ aus (17) liefert dann für die Concentration e in der Röhre die Reihe:

$$(21) \quad e = 1 - \frac{x}{a} - \frac{2}{\pi} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) - \frac{2}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) - \ldots$$

τ ist $= e^{-\varkappa \pi^2 t / a^2}$. Die Reihe verschwindet für jeden Werth von t, wenn $x = a$ ist. Eine Erweiterung, die ein mindestens 50mal so grosses Volumen hat wie die Röhre, wirkt also wie ein Raum, der so gross ist, dass seine Concentration durch die während der Versuchsdauer in ihn diffundirende geringe Salzmenge nicht merklich zunimmt. Offenbar ist die Form der Erweiterung in diesem Falle ohne Einfluss, man kann daher auch Röhren mit kugelförmigen Erweiterungen von der Form Fig. 2 benutzen, wodurch die Anwendung grösserer Electroden e gestattet ist.

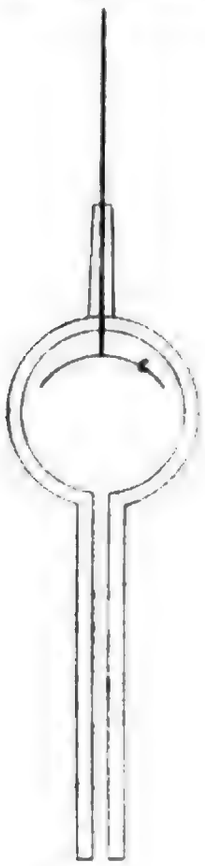


Fig. 2.

Aus (21) und (18) findet man durch Rechnung folgende Werthe für den Widerstand:

$\tau =$	1	0,75	0,70	0,65	0,50
$W_t =$	1	0,8595	0,8442	0,8292	0,7860

Hieraus ergibt sich die für Werthe von τ zwischen 0,75 und 0,50 geltende Formel:

$$W_t = 0{,}6615 + 0{,}219\,\tau + 0{,}06\,\tau^2.$$

Der nachstehend mitgetheilte Versuch wurde mit einer Röhre angestellt von 44,2 mm Länge und 2 mm Durchmesser, deren Kugel ein Volumen von 6,2 ccm hatte. Die Temperatur sank während der 36stündigen Beobachtungszeit von 15,1° auf 14,9°.

$t =$	14,2	18,7	21,3	24,3	35,3
$W_t =$	0,8431	0,8234	0,8084	0,7973	0,7621
$\tau =$	0,713	0,632	0,582	0,541	0,413
$-\frac{\log \tau}{t} =$	0,0103	0,0107	0,0110	0,0110	0,0109

Die geringen Abweichungen der Zahlen der letzten Reihe von ihrem Mittelwerthe 0,0108 dürften lediglich auf Beob-

Digitized by Google

achtungsfehler zurückzuführen sein. Der Mittelwerth ergibt aus der Formel $e^{-\varkappa\pi^2 t/a^2} = \tau$ für $\varkappa$ den Werth 4,93 (mm²/Stunde), welcher von dem oben angegebenen Werthe 4,97 wenig abweicht.

Ich habe die Absicht, womöglich in nächster Zeit für eine Reihe von Substanzen die Diffusionscoefficienten nach dieser Methode zu bestimmen.

Osnabrück, den 19. September 1892.

XI. *Ueber die absolute Compressibilität des Quecksilbers; von G. de Metz.*[1])

(Hierzu Taf. VIII Fig. 12—17.)

1. Die meisten Physiker, welche sich mit der Compressibilität der Flüssigkeiten beschäftigten, behandelten dieselbe vom experimentellen Standpunkte, mit Ausnahme von Regnault, welcher seine Resultate mit der Elasticitätstheorie von Lamé verglich. Es war für mich von besonderem Interesse, eine vergleichende Untersuchung der Theorie mit den gegebenen Methoden von Regnault und von Jamin durchzuführen, und zwar, wenn möglich, unter gleichen experimentellen Bedingungen. Dementsprechend wählte ich als Object das Quecksilber: Erstens, da verschiedene Autoren demselben wesentlich voneinander abweichende Compressibilitätscoefficienten zuschreiben; zweitens, da es weniger compressibel ist, als alle andere Flüssigkeiten. Folglich konnte die erwähnte Vergleichung mit aller Strenge durchgeführt werden.

Zur Zeit, als ich mich mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigte, publicirte Hr. Amagat[2]) eine Abhandlung über dasselbe Thema; trotzdem der Plan seiner Arbeit und die Hülfsmittel, deren er sich bediente, andere waren, hatte ich doch die Freude zu erfahren, dass er mit mir zu einer übereinstimmenden Lösung der Frage gekommen ist.

2. Der Plan meiner Untersuchung war folgender:

a) Es wurden vier cylindrische Piezometer mit halbsphärischen Endungen aus deutschem Glase von verschiedener Wanddicke (1,4 mm bis 2,9 mm) verwendet;

b) jedes Piezometer wurde nach Regnault's

c) und gleichzeitig nach Jamin's Methode untersucht;

1) Mitgetheilt der Naturforschergesellschaft der Universität Odessa den 8. Nov. 1890. Vgl. die Abhandlungen derselben, Mathem. Abth. **13**. p. 109—227. 1891.

2) Amagat, Journ. de phys. (2) **8**. p. 197. 1889, oder Ann. de chim. et de phys. (6) **22**. p. 137. 1891.

Digitized by Google

d) mittels der Ergebnisse von Beobachtungen b) und c) und unter Berücksichtigung der Gleichung der sogenannten räumlichen elastischen Piezometerausdehnung berechnete ich noch einmal den Coefficienten der absoluten Compressibilität des Quecksilbers;

e) die Vergleichung der Resultate b), c), d) sollte entscheiden, welche der erwähnten Methoden richtig sei, und worin der Fehler derjenigen Methode bestehe, welche als unrichtig betrachtet werden soll.

3. Die von Hrn. Wild [1]) und Hrn. Marek [2]) ausgeführten Untersuchungen über die Reinheit des Quecksilbers haben gezeigt, dass die Art und Weise, in welcher die Reinigung vollzogen wird, nicht ohne Einfluss ist auf das specifische Gewicht und möglicherweise auf andere physikalische Eigenschaften des Quecksilbers. Sie behaupten, reines Quecksilber habe ein specifisches Gewicht von 13,5956 bei 0°.

Ich reinigte das Quecksilber folgendermaassen:

a) Es wurde nacheinander gewaschen mit einer Lösung von Salpetersäure, Wasser, einer Lösung von Kalilauge, wieder mit Wasser und endlich durch Erwärmen getrocknet;

b) dieses Quecksilber wurde dann 24 Stunden lang nach Th. M. Crafts' [3]) Verfahren mittels eines Luftstromes oxydirt, wobei sich seine Oberfläche mit einer Menge von Oxydationsproducten bedeckte;

c) endlich wurde es im Vacuum destillirt in einem Apparate ähnlich demjenigen von Weinhold;

d) mittels des Pyknometers fand ich sein specifisches Gewicht 13,5958 bei 0°.

4. Die Piezometer wurden sehr sorgfältig gereinigt und getrocknet; die Böden derselben liess ich bis zum letzten Moment offen und schmolz sie dann erst halbsphärisch ab. Dabei achtete ich darauf, dass die Wanddicke des Bodens gleich der des cylindrischen Theiles war. Die Füllung geschah folgendermaassen. Jedes Piezometer in der Form *abcde*

1) Wild, Repertorium für Meteorologie. **3.** p. 10—12. 42—50. St. Petersburg, 1874.

2) Marek, Travaux et mémoires du bureau international des poids et mesures à Paris. p. D. 58. 1883.

3) Th. M. Crafts, Beib. **14.** p. 1176. 1890.

Digitized by Google

(Taf. VIII, Fig. 12) bestand aus dem Reservoir ab, aus der langen Capillare bc und einer Erweiterung cd, welche durch das Rohr de mit der Carré'schen Luftpumpe verbunden war. In die Erweiterung cd wurde ein Quantum von Quecksilber gegossen, welches genügte, um nicht bloss das Reservoir ab, sondern noch einen Theil der Erweiterung cd zu füllen; dann wurde die Luft bis auf 1 mm evacuirt und das ganze System $abcde$ mittels eines Brenners von vier Flammen in M erwärmt. Zu diesem Zwecke wurde das Piezometer auf dem halbcylindrischen Eisenblech MN (Fig. 12) schief eingestellt, mittels Asbest in den Puncten o, p, q isolirt und mit ähnlichem Eisenblech dicht bedeckt. Das Sieden begann nach 15—20 Minuten und dauerte 10—15 Minuten, worauf die Flamme gelöscht wurde. Das Piezometer erkaltete und füllte sich mit dem Quecksilber. Jedoch bemerkte ich bald, dass nach dem ersten Sieden noch immer sehr kleine Luftblasen bleiben, und wiederholte deswegen diese Manipulation: nach dem zweiten Sieden fand ich keine Spur der Luft mehr.

Als das Piezometer bei Zimmertemperatur gefüllt war, schnitt ich die Erweiterung cd ab und verschmolz mit der Capillare bc eine graduirte Capillare C. Dadurch man die graduirte Capillare C immer rein und trocken halten kann. Während meiner Untersuchungen benutzte ich diese Operation jedesmal, wenn die Capillare C feucht oder unrein erschien.

5. Das Piezometer wurde nachher mit gutem Siegellack in eine T-förmige Messinghülse aa (Fig. 13) eingekittet, und zwar so tief, dass das halbkugelförmige Ende bei der Capillare C bedeckt wurde; dies war nothwendig wegen der leichten Zerbrechlichkeit des mit Quecksilber gefüllten Piezometers.

Ausserdem[1]) verwandte ich:

a) Eine Cailletet'sche Pumpe, welche einen Druck bis 9,3 Atm. aushielt;

b) ein Luftmanometer und ein Quecksilbermanometer: die Zimmertemperatur des Lufthermometers wurde durch Wasser constant erhalten;

c) zwei Thermometer. Die Temperatur des Bades, worin sich der ganze Apparat (Fig. 13) befand, wurde auf einem bis

1) Vgl. G. de Metz, Wied. Ann. **41.** p. 664—668. 1890.

Digitized by Google

auf 0,02° C. eingetheilten Alvergniat'schen Thermometer abgelesen; die Temperatur des Luftmanometers — nach einem gewöhnlichen guten bis auf 1° C. eingetheilten Thermometer. Einige Versuche wurden bei 0° ausgeführt;

d) eine graduirte Capillare *C*. Jede Theilung β derselben fasste in sich 0,26386 cmm, d. h. $\beta = 0{,}26386 \pm 0{,}00028$ cmm, und da der Abstand zwischen je zwei Strichen 1,5 mm betrug, so erfolgte die Schätzung bis auf das Zehntel ohne irgend eine Schwierigkeit. Diese Capillare, von deren Regelmässigkeit ich mich überzeugt hatte, wurde nach und nach bei allen Piezometern angeschmolzen;

e) das Correctionsrohr *Γ*. Seine Theilung $\beta_1 = 1{,}0038 \pm 0{,}0001$ cmm. Nach meiner Beobachtung war es nicht thunlich, eine Capillare von grösserer Empfindlichkeit zu benutzen, wegen der Störungen, welchen die Bewegung des Meniscus unterliegt, gleichwohl, ob Wasser oder Quecksilber gebraucht wird. Das Correctionsrohr *Γ* stand jetzt horizontal;

f) die Cailletet'sche Pumpe und der Apparat (Fig. 13) wurden in eine solche Verbindung gebracht, dass es möglich war, nach der Regnault'schen Methode oder nach der Jamin'schen zu operiren. Wollte man z. B. nach Regnault verfahren, so verband man die Oeffnungen *G* und *f* mit der Pumpe; ging man zur Jamin'schen Methode über, so verband man nur die Oeffnung *f* mit der Pumpe und setzte an die Oeffnung *G* das Correctionsrohr *Γ* an. Wenn eine Verbindung der Pumpe mit den Oeffnungen *G* und *f* stattfindet, so beobachtet man bei Druckvergrösserung eine scheinbare Volumenverminderung θ'' des Quecksilbers in der Capillare *C*. Bleibt die Oeffnung *G* allein in Verbindung, während die Oeffnung *f* mit der freien Atmosphäre in unmittelbarer Verbindung steht, so beobachtet man eine scheinbare Volumenvergrösserung θ' des Quecksilbers in der Capillare *C*. Uebt man den Druck durch die Oeffnung *f* allein aus, so beobachtet man eine scheinbare Volumenverminderung θ des Quecksilbers in der Capillare *C* und eine scheinbare Volumenvergrösserung γ des Wassers im Correctionsrohre *Γ*. Diese Manipulationen gingen rasch und leicht vor sich; dank dem Umstande, dass das ganze Verbindungssystem ohne Hähne gebaut war und

Digitized by Google

nur mittels Schrauben, Muttern und Metallstöpseln functionirte — der Druck bleibt sehr constant.

6. Die Regnault'sche Methode gründet sich auf den Formeln der Elasticitätstheorie, welche von der genauen Bestimmung der Piezometer-Dimensionen abhängen. Eine der feinsten Messungen in diesem Gebiete ist die Messung der inneren R_0- und äusseren R_1-Radien des cylindrischen Theiles: dieselbe wurde mit einem bis auf 0,02 mm getheilten Comparator ausgeführt. In folgender Tabelle I sind die Mittelwerthe von R_0 und R_1 gegeben; jede Zahl wurde folgendermaassen erhalten. Zwei Ringe wurden am oberen (a)- und unteren (b)-Ende des Piezometerrohres vor dessen Zuschmelzung abgeschnitten und jeder Ring wurde nach vier verschiedenen Durchmessern im Abstande von 45° untersucht.

Tabelle I.

Constanten von R_1 und R_0 der Piezometer.

Nummer und Art des Glases		R_1	R_0	$R_1 - R_0 = \epsilon$
		mm	mm	mm
I	Greiner & Co. in Stützerbach	10,221	8,808	1,413
II	bei Ilmenau in Thüringen	9,316	7,254	2,062
III	E. Gundelach in Gehlberg	10,156	7,722	2,434
IV	bei Elgersburg in Thüringen	9,288	6,413	2,875

Es ist aber von Wichtigkeit, hier mitzutheilen, inwiefern die Radien $R_{1\,(a)}$ und $R_{1\,(b)}$, sowie $R_{0\,(a)}$ und $R_{0\,(b)}$ voneinander abwichen, da dieser Unterschied die Cylindricität jedes Piezometers charakterisirt und in theoretischer Hinsicht eine grosse Rolle spielt.

Tabelle II.

Radienveränderungen längs der Cylinderaxe.

Nr.	$R_{1\,(a)}$	$R_{1\,(b)}$	$\Delta R_1 = R_{1\,(a)} - R_{1\,(b)}$	$R_{0\,(a)}$	$R_{0\,(b)}$	$\Delta R_0 = R_{0\,(a)} - R_{0\,(b)}$
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
I	10.221	10,275	− 0,054	8,808	8,820	− 0,012
II	9.235	9,397	− 0,162	7,177	7,330	− 0,153
III	10,017	10,295	− 0,278	7,615	7,830	− 0,215
IV	9.431	9,145	+ 0,286	6,452	6,372	+ 0,080

Digitized by Google

Tabelle III.

Wanddickeveränderungen längs der Cylinderaxe.

Nr.	$\Delta R_1 = R_{1(a)} - R_{1(b)}$	$\Delta R_0 = R_{0(a)} - R_{0(b)}$	$\Delta e = \Delta R_1 - \Delta R_0$	e
	mm	mm	mm	mm
I	− 0,054	− 0,012	0,042	1,413
II	− 0,162	− 0,153	0,009	2,062
III	− 0,278	− 0,215	0,063	2,434
IV	+ 0,286	+ 0,080	0,206	2,875

Diese zwei Tabellen zeigen uns, dass 1. die Cylindricität der Röhren nicht vollkommen ist, denn die Differenzen ΔR_1 und ΔR_0 betragen zuweilen 2,8 Proc.; 2. die Wanddicke e ist nicht überall gleich, denn die Differenzen Δe erreichen ca. 2 Proc. für Nr. I, II, III und ca. 7 Proc. für Nr. IV.

7. Auf Grund der gemachten Messungen lassen sich die Volumina der Piezometer berechnen: $U_0 = \pi R_0^2 H$ das Volumen des cylindrischen Theiles, $V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$ des sphärischen, $W_0 = U_0 + V_0$ das gesammte Volumen. Das Volumen W_0 wurde einerseits aus Dimensionen berechnet, andererseits direct durch Wägung bestimmt. Die Tabelle IV enthält die entsprechenden Data.

Tabelle IV.

Piezometervolumina U_0, V_0, W_0.

Nr.	H	U_0	V_0	ber. $U_0 + V_0$	W_0 beob.	$\Delta W_0 = U_0 + V_0 - W_0$
	mm	cmm	cmm	cmm	cmm	cmm
I	228	55544	2861	58405	57756	+ 649
II	256	42295	1598	43893	43905	− 12
III	227	42508	1928	44436	44219	+ 217
IV	249,5	32221	1104	33325	33091	+ 234

Die Differenzen ΔW_0 zwischen den Colonnen $U_0 + V_0$ und W_0 erreichen nur 0,03 — 1,10 Proc. Solche Schwankungen kann man als günstig betrachten; Grassi[1]) hat grössere Unterschiede gehabt von 0,7—5,7 Proc. (Piezometer *B*). Es ist leicht deren Ursprung zu finden, wenn man sich erinnert, dass Glasröhren nie vollständig cylindrisch sind, und dass es nicht möglich ist, die Spitzen derselben so abzuschmelzen, dass die

1) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) **31.** p. 445—446. 1851.

Digitized by Google

Radien der cylindrischen und sphärischen Theile einander gleich bleiben.

8. Wir haben also mit folgenden Grössen zu thun: R_1, R_0, U_0, V_0, W_0, θ, θ', θ'' und γ, um nach Lamé die Coefficienten der absoluten Compressibilität χ_v, der scheinbaren χ_a und der kubischen $\varkappa$ des Piezometers zu berechnen. Aber die von Lamé [1]) gegebenen Gleichungen sind auf die Hypothese gegründet, dass die sogenannte Poisson'sche Constante σ, d. h. das Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilation des ausgedehnten Stabes, für homogene und isotrope feste Körper gleich ist dem Bruche $\sigma = 0{,}25$. Wir wollen hier nicht eingehen in die Controversen bezüglich dieser Hypothese, welche seit Navier bis zur letzten Zeit stattgefunden haben, denn sie bleiben ohne Einfluss auf die uns interessirende Frage.[2]) Wir betrachten die Abhängigkeit von den beiden Lamé'schen Elasticitätsconstanten λ und μ, welche sich mit Young's Modul E, Poisson's Constante σ und der kubischen Compressibilität $\varkappa$ mittels folgender Gleichungen verbinden:

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\mu + \lambda}, \tag{1}$$

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\mu + \lambda)}, \tag{2}$$

$$\varkappa = \frac{3}{3\lambda + 2\mu}. \tag{3}$$

Es ist leicht, die nöthigen Gleichungen für cylindrische sowie für sphärische Umhüllungen herzustellen: Es sei ein homogener und isotroper Hohlcylinder mit ebenen Böden gegeben, welcher einen inneren Druck P_0 und einen äusseren P_1 erleidet; es sei die Länge H dieses Cylinders so gross, dass man den Einfluss der Böden vernachlässigen kann; es sei ϱ die Verschiebung des Theilchens, welches sich in der zur Cylinderaxe senkrechten Ebene befindet und dessen Abstand von dieser Axe in der Radiusrichtung r ist. Lamé[3]) hat

1) Regnault, Mém. de l'institut de France. **21.** p. 438—442. 1847.

2) Wir haben diese Frage behandelt im zweiten Kapitel unserer russischen Abhandlung p. 158—179.

3) Lamé, Leçons sur l'élasticité des corps solides. p. 189. Paris, 1867.

Digitized by Google

gezeigt, dass diese Verschiebung durch folgende Gleichung mit zwei Constanten a, b dargestellt wird:

$$\varrho = a r + \frac{b}{r}. \tag{4}$$

Ausser der Verschiebung in der Richtung des Radius ist noch eine andere ξ möglich in der Richtung H der Cylinderaxe; sie wird bestimmt mittels der Gleichung mit einer Constante c:

$$\xi = c H. \tag{5}$$

Haben R_1, R_0, P_1, P_0, λ, μ die obenerwähnten Bedeutungen, so drückt man die Constante a, b, c folgendermaassen aus:

$$a = c = \frac{1}{3\lambda + 2\mu} \frac{R_0^2 P_0 - R_1^2 P_1}{R_1^2 - R_0^2}, \tag{6}$$

$$b = \frac{1}{2\mu} \frac{R_0^2 R_1^2 (P_0 - P_1)}{R_1^2 - R_0^2}. \tag{7}$$

Führen wir diese Werthe von a, b, c in die Gleichungen (4) und (5) ein, so bekommen wir für ϱ und ξ die Ausdrücke:

$$\varrho = \frac{1}{3\lambda + 2\mu} \frac{R_0^2 P_0 - R_1^2 P_1}{R_1^2 - R_0^2} \cdot r + \frac{1}{2\mu} \frac{R_0^2 R_1^2 (P_0 - P_1)}{R_1^2 - R_0^2} \frac{1}{r}, \tag{8}$$

$$\xi = \frac{1}{3\lambda + 2\mu} \frac{R_0^2 P_0 - R_1^2 P_1}{R_1^2 - R_0^2} \cdot H. \tag{9}$$

Mittels dieser zwei Ausdrücke kann man die Volumenveränderung ΔU_0 bestimmen, wenn man bemerkt, dass unter dem Einflusse der äusseren Kräfte der Radius R_0 sich in $R_0 + \varrho$ und die Höhe H in $H + \xi$ verändert. Das neue Volumen

$$U_0 + \Delta U_0 = \pi (R + \varrho)^2 (H + \xi). \tag{10}$$

und die Volumenvergrösserung

$$\Delta U_0 = 2\pi R_0 H \varrho + \pi R_0^2 \xi, \tag{11}$$

oder auf Einheit des Volumens bezogen

$$\frac{\Delta U_0}{U_0} = \frac{2\varrho}{R_0} + \frac{\xi}{H}. \tag{12}$$

Um aus der letzten Gleichung diesen Werth wirklich zu berechnen, benutzen wir die Gleichung (8), indem wir darin $r = R_0$ setzen und die Gleichung (9); dann haben wir:

$$\frac{\Delta U_0}{U_0} = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} \frac{R_0^2 P_0 - R_1^2 P_1}{R_1^2 - R_0^2} + \frac{1}{\mu} \frac{R_1^2 (P_0 - P_1)}{R_1^2 - R_0^2}. \tag{13}$$

Dieser Ausdruck ist ganz allgemein. Wir werden nur diejenigen Volumenveränderungen betrachten, welche in den Compressibilitätsversuchen der Flüssigkeiten eintreten, und der Einfachheit wegen bezeichnen wir ein für alle Mal:

$$(14) \qquad \frac{R_0^2}{R_1^2 - R_0^2} = M; \quad \frac{R_1^2}{R_1^2 - R_0^2} = M + 1 .$$

a) Es sei $P_1 = 0$, dann:

$$(15) \qquad \frac{\Delta U_0}{U_0} = P_0 \left\{ \frac{3M}{3\lambda + 2\mu} + \frac{M+1}{\mu} \right\},$$

oder

$$(16) \qquad \frac{\Delta U_0}{U_0} = P_0 \left\{ \frac{M(5\mu + \lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \right\},$$

und nach der Bezeichnung (3):

$$(17) \qquad \frac{\Delta U_0}{U_0} = P_0 \varkappa \left\{ \frac{M(5\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{3\mu} \right\}.$$

b) Es sei $P_0 = 0$, dann:

$$(18) \qquad \frac{\Delta U_0}{U_0} = - P_1 \left\{ \frac{3(M+1)}{3\lambda + 2\mu} + \frac{M+1}{\mu} \right\},$$

oder

$$(19) \qquad \frac{\Delta U_0}{U_0} = - P_1 \frac{(M+1)(5\mu + 3\lambda)}{\mu(3\lambda + 2\mu)},$$

und nach der Bezeichnung (3):

$$(20) \qquad \frac{\Delta U_0}{U_0} = - P_1 \varkappa \frac{(M+1)(5\mu + 3\lambda)}{3\mu}.$$

c) Es sei $P_1 = P_0 = P$, dann:

$$(21) \qquad \frac{\Delta U_0}{U_0} = - \frac{3P}{3\lambda + 2\mu} = - \varkappa P.$$

Aus den Gleichungen (17), (20), (21) erhält man die Originalformel von Lamé,[1]) indem man $\lambda = \mu$ setzt, nämlich:

$$(17') \qquad \text{a) } P_1 = 0; \quad \frac{\Delta U_0}{U_0} = \frac{8M + 5}{3} \varkappa P_0,$$

$$(20') \qquad \text{b) } P_0 = 0; \quad \frac{\Delta U_0}{U_0} = - \frac{8(M+1)}{3} \varkappa P_1,$$

$$(21') \qquad \text{c) } P_1 = P_0 = P; \quad \frac{\Delta U_0}{U_0} = - \frac{3P}{5\mu} = - \varkappa P.$$

9. Es bleibt noch übrig, ähnliche Gleichungen für die sphärischen Theile des Piezometers zu erhalten. Wenden wir

1) Regnault, l. c. p. 440.

Digitized by Google

uns wieder zu Lamé,[1]) so sehen wir — dass die Verschiebung ϱ eines Theilchens, das sich im Abstand r vom Centrum befindet und sich nach der Radiusrichtung bewegt — durch die Gleichung mit zwei Constanten a, b

$$\varrho = ar + \frac{b}{r^2} \tag{22}$$

ausgedrückt wird. Wenn, wie schon erwähnt, R_0 den inneren, R_1 den äusseren Radius, P_0 den inneren und P_1 den äusseren Druck, λ und μ die Lamé'schen Constanten bedeuten, so sind

$$a = \frac{R_0^3 P_1 - R_0^3 P_1}{(3\lambda + 2\mu)(R_1^3 - R_0^3)}, \tag{23}$$

$$b = \frac{R_0^3 R_1^3 (P_0 - P_1)}{4\mu (R_1^3 - R_0^3)}. \tag{24}$$

Führen wir diese Werthe von a und b in die Gleichung (22) ein, so bekommen wir die Verschiebung

$$\varrho = \frac{R_0^3 P_0 - R_1^3 P_1}{(3\lambda + 2\mu)(R_1^3 - R_0^3)} \cdot r + \frac{R_0^3 R_1^3 (P_0 - P_1)}{4\mu (R_1^3 - R_0^3)} \cdot \frac{1}{r^2}. \tag{25}$$

Mittels dieses Ausdruckes berechnen wir die Volumenveränderung ΔV_0, indem wir bemerken, dass unter dem Einflusse der äusseren Kräfte der Radius R_0 sich in $R_0 + \varrho$ verändert. Das neue Volumen

$$V_0 + \Delta V_0 = \frac{4}{3}\pi (R_0 + \varrho)^3, \tag{26}$$

oder, nach Vernachlässigung der zweiten und dritten Potenzen der unendlich kleinen Verschiebungen, die Volumenvergrösserung

$$\Delta V_0 = 4\pi R_0^2 \varrho, \tag{27}$$

und auf die Einheit der Volumen bezogen

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{3\varrho}{R_0}. \tag{28}$$

Aus dieser Gleichung finden wir den Werth von $\Delta V_0 / V_0$, indem wir in der Gleichung (25) $r = R_0$ setzen, nämlich:

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{3(R_0^3 P_0 - P_1^3 P_1)}{(3\lambda + 2\mu)(R_1^3 - R_0^3)} + \frac{3 R_1^3 (P_0 - P_1)}{4\mu (R_1^3 - R_0^3)}. \tag{29}$$

Wenden wir diese allgemeine Gleichung auf die ähnlichen Fälle an, welche schon unter den Buchstaben a, b, c des

1) Lamé, l. c. p. 212 etc.

vorigen Paragraphen untersucht wurden, und setzen wir wieder der Kürze wegen:

$$(30) \qquad \frac{R_0^3}{R_1^3 - R_0^3} = N; \quad \frac{R_1^3}{R_1^3 - R_0^3} = N + 1.$$

Dann:

$$(31) \qquad a)\ P_1 = 0;\ \frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{3 N P_0}{3\lambda + 2\mu} + \frac{3 (N+1) P_0}{4\mu},$$

oder

$$(32) \qquad \frac{\Delta V_0}{V_0} = 3 P_0 \left\{ \frac{N(6\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{4\mu (3\lambda + 2\mu)} \right\},$$

und nach der Bezeichnung (3)

$$(32') \qquad \frac{\Delta V_0}{V_0} = \varkappa P_0 \left\{ \frac{N(6\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{4\mu} \right\}.$$

$$(33) \qquad b)\ P_0 = 0;\ \frac{\Delta V_0}{V_0} = -3 P_1 (N+1) \left\{ \frac{1}{3\lambda + 2\mu} + \frac{1}{4\mu} \right\},$$

oder

$$(34) \qquad \frac{\Delta V_0}{V_0} = -\frac{3 P_1 (N+1)(6\mu + 3\lambda)}{4\mu (3\lambda + 2\mu)},$$

und nach der Bezeichnung (3)

$$(34') \qquad \frac{\Delta V_0}{V_0} = -\frac{\varkappa P_1 (N+1)(6\mu + 3\lambda)}{4\mu}.$$

$$(35) \qquad c)\ P_1 = P_0 = P;\ \frac{\Delta V_0}{V_0} = -\frac{3P}{3\lambda + 2\mu} = -\varkappa P.$$

Aus den Formeln (32'), (34), (35) bekommen wir dieselben von Lamé[1]), indem wir setzen $\lambda = \mu$, nämlich:

$$(32'') \qquad a)\ P_1 = 0; \qquad \frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{9N + 5}{4} \varkappa P_0.$$

$$(34'') \qquad b)\ P_0 = 0; \qquad \frac{\Delta V_0}{V_0} = -\frac{9(N+1)}{4} \varkappa P_1.$$

$$(35') \qquad c)\ P_1 = P_0 = P;\ \frac{\Delta V_0}{V_0} = -\frac{3P}{5\mu} = -\varkappa P.$$

Auf Grund der in den zwei letzten Paragraphen enthaltenen Werthe lässt sich die Volumenveränderung eines complicirten Piezometers, welches eine Form des Cylinders mit halbsphärischen Endungen hat, berechnen, man muss aber die bekannte Hypothese hinzufügen, dass die Volumenveränderung des gesammten Volumen

$$(36) \qquad \Delta W_0 = \Delta U_0 + \Delta V_0.$$

1) Lamé. Regnault, l. c. p. 439.

In diesem Falle erhalten wir die folgende Tabelle der Formeln:

$$(37)\quad \text{a) } P_1 = 0; \qquad \Delta W_0 = P_0 U_0 \left\{ \frac{M(5\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \right\} + 3 P_0 V_0 \left\{ \frac{N(6\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{4\mu(3\lambda + 2\mu)} \right\},$$

oder

$$(I)\quad \Delta W_0 = P_0 \varkappa U_0 \left\{ \frac{M(5\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{3\mu} \right\} + P_0 \varkappa V_0 \left\{ \frac{N(6\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{4\mu} \right\}.$$

$$(38)\quad \text{b) } P_0 = 0; \qquad \Delta W_0 = -\left\{ \frac{P_1 U_0 (M+1)(5\mu + 3\lambda)}{\mu(3\lambda + 2\mu)} + \frac{3 P_1 V_0 (N+1)(6\mu + 3\lambda)}{4\mu(3\lambda + 2\mu)} \right\},$$

oder

$$(II)\quad \Delta W_0 = -\left\{ \frac{P_1 \varkappa U_0 (M+1)(5\mu + 3\lambda)}{3\mu} + \frac{P_1 \varkappa V_0 (N+1)(6\mu + 3\lambda)}{4\mu} \right\}.$$

$$(III)\quad \text{c) } P_1 = P_0 = P; \quad \Delta W_0 = -\frac{3P}{3\lambda + 2\mu}(U_0 + V_0) = -\varkappa P W_0.$$

Aus den Formeln (I), (II), (III) erhält man dieselben von Lamé[1]), nach der Voraussetzung $\lambda = \mu$, nämlich:

$$(I')\quad \text{a) } P_1 = 0; \qquad \Delta W_0 = \left\{ \frac{8M + 5}{3} U_0 + \frac{9N + 5}{4} V_0 \right\} \varkappa P_0.$$

$$(II')\quad \text{b) } P_0 = 0; \qquad \Delta W_0 = -\left\{ \frac{8(M+1)}{3} U_0 + \frac{9(N+1)}{4} V_0 \right\} \varkappa P_1.$$

$$(III')\quad \text{c) } P_1 = P_0 = P; \quad \Delta W_0 = -\varkappa P W_0.$$

Entsprechend dieser Tabelle können wir uns klar den Compressibilitätsprocess der Flüssigkeiten vorstellen. Nehmen wir z. B. an, dass ein und derselbe Druck innerhalb und ausserhalb des Piezometers ausgeübt wird — was wirklich bei den meisten Experimenten seit Canton gefunden wurde und sich bis jetzt bestätigt hat — d. h. $P_1 = P_0 = P$, so beobachten wir eine Senkung θ'' des Niveau in der Capillare C; dieselbe besteht aber nicht aus blossem Sinken, welches als Wirkung der Flüssigkeitscompressibilität allein betrachtet werden soll, sondern sie enthält auch das Steigen, welches nach der

1) Lamé. Regnault, l. c. p. 442.

Gleichung (III) von der Wandcompressibilität des Piezometers herkommen muss. Folglich, wenn man durch χ_a den Coefficienten der scheinbaren Flüssigkeitcompressibilität und durch $\varkappa$ den Coefficienten der Wandcompressibilität des Piezometers bezeichnet, findet man den Coefficienten χ_v der wirklichen Compressibilität mittels der Beziehung

(IV) $$\chi_v = \chi_a + \varkappa.$$

Die Bestimmung des Coefficienten $\varkappa$ erfolgt mittels der Niveauveränderung θ' in der Capillare C unter dem Einflusse eines äusseren Druckes P_1 und mittels der Gleichung (II) oder (II'), also

(V) $$\varkappa P_1 = \frac{\theta'}{\frac{(5\mu + 3\lambda)(M+1)}{3\mu} U_0 + \frac{(6\mu + 3\lambda)(N+1)}{4\mu} V_0}.$$

Das Vorzeichen — verschwindet, da θ' und ΔW_0 entgegengesetzte Zeichen haben.

10. Wir haben noch den Zusammenhang zwischen den Grössen θ', θ'' und θ — das Niveausinken bei $P_1 = 0$ — aufzuklären. Offenbar enthält die Nieveauverschiebung θ nicht bloss das der wahren Compressibilität der Flüssigkeit entsprechende Herabsinken $\theta'' + \varkappa P_0 W_0$ [nach der Gleichung (IV)], sondern auch die elastische räumliche Ausdehnung des Piezometers, welche sich aus der Gleichung (I) ergibt, d. h.:

$$\theta = \theta'' + \varkappa P_0 U_0 + \varkappa P_0 V_0 + \varkappa P_0 U_0 \left\{\frac{M(5\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{3\mu}\right\}$$
$$+ \varkappa P_0 V_0 \left\{\frac{N(6\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{4\mu}\right\},$$

oder

$$\theta = \theta'' + \varkappa P_0 U_0 \left\{\frac{(M+1)(5\mu + 3\lambda)}{3\mu}\right\} + \varkappa P_0 V_0 \left\{\frac{(N+1)(6\mu + 3\lambda)}{4\mu}\right\};$$

da aber bei der Bedingung $P_1 = P_0$, nach der Gleichung (V), die letzten zwei Glieder gleich sind der Verschiebung θ', so hat man

(VI) $$\theta = \theta' + \theta''.$$

Diese Gleichung wurde von Regnault Bedingungsgleichung genannt; mit Hülfe derselben controlirte er die Genauigkeit seiner Experimente.

11. Es ist von Interesse, darauf aufmerksam zu machen, dass man viel besser diesen Werth von θ benutzen kann, wenn man ihm einen selbständigen Sinn gibt und mit seiner Hülfe die absolute Compressibilität berechnet. In diesem Falle wird die einfache Gegeneinanderstellung von θ und $\theta' + \theta''$ durch die Vergleichung von Coefficienten der absoluten Compressibilität ersetzt, was bedeutend anschaulicher ist. Wollen wir bezeichnen durch θ, wie schon erwähnt, das Niveausinken unter dem Einflusse des inneren Druckes P_0, durch Θ_0 — die elastische räumliche Piezometerausdehnung unter demselben Drucke, durch $W_0 = U^0 + V_0$ — das innere Volumen des genannten Piezometers, dann ergibt sich für den Coefficienten der absoluten Compressibilität χ_v, der Definition nach, der Ausdruck

$$\chi_v = \frac{\theta - \Theta_0}{P_0 W_0}. \tag{VII}$$

in welchem alle Glieder der rechten Seite bestimmt werden können, und zwar θ, P_0, W_0 — durch das Experiment, Θ_0 aber — durch Berechnung aus der Gleichung (I) oder (I′), nämlich:

$$\left.\begin{aligned} \Theta_0 &= \varkappa P_0 U_0 \left\{\frac{M(5\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{3\mu}\right\} \\ &\quad + \varkappa P_0 V_0 \left\{\frac{N(6\mu + 3\lambda) + (3\lambda + 2\mu)}{4\mu}\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{VIII}$$

oder bei $\lambda = \mu$

$$\Theta_0 = \varkappa P_0 \left\{\frac{8M + 5}{3} U_0 + \frac{9N + 5}{4} V_0\right\}. \tag{VIII′}$$

Um diese Berechnung auszuführen, muss man den Coefficienten $\varkappa$ vorauskennen; wenn aber dies nicht der Fall ist, so gebraucht man die bekannte Regnault'sche Experimentalmethode. In solcher Weise kann statt der Bedingungsgleichung (VI), eine selbständige Methode begründet werden. Eine volle Bestimmung des Coefficienten χ_v mittels derselben erfordert folgende zwei Manipulationen:

Man übt auf das Piezometer und die in ihm befindliche Flüssigkeit einen inneren Druck P_0 aus und misst das Niveausinken θ in der Capillare C.

b) Man übt auf das Piezometer allein einen äusseren Druck P_1 aus und misst das Niveausteigen θ' in derselben Capillare C.

c) Dann erhalten wir mittels dieser Angaben und nach den Gleichungen (VII) und (VIII) den Coefficient χ_v.

Es scheint mir, dass in einigen Fällen die Anwendung der vorgeschlagenen Methode sehr nützlich werden kann, weil nach derselben der Coefficient χ_v sich aus der Summe der Verschiebung $\theta = \theta' + \theta''$ und nicht aus der Differenz $\theta'' = \theta - \theta$ wie bei Regnault, berechnen lässt. Diese Methode wird überhaupt zweckdienlich bei der Untersuchung von sehr wenig compressibeln Flüssigkeiten, wie Quecksilber, und bei Bestimmung des Zusammenhanges zwischen der Compressibilität und der Temperatur eines flüssigen Körpers. Bei der Bearbeitung meiner Beobachtungen habe ich neben den Methoden von Regnault und Jamin auch diese dritte Methode angewendet und erhielt ein sehr befriedigendes Resultat, wie man aus den beifolgenden Tabellen ersehen kann.

12. Es ist noch eine theoretische Entwickelung der Jamin'schen Experimentalmethode zu geben.[1]) Bekanntlich nennt Jamin den Coefficienten der absoluten Compressibilität einer Flüssigkeit die Differenz von $\theta - \gamma$ beim Druck Einheit und Volumen Einheit, d. h.

$$\chi_v = \frac{\theta - \gamma}{P_0 W_0}; \tag{IX}$$

γ ist die Niveauveränderung im Correctionsrohre Γ (vgl. § 5, e, f). Dieser Ausdruck, seiner Form nach, wird identisch mit der Gleichung (VII), bei der Bedingung, dass die Angabe γ des Correctionsrohres Γ gleich sei der elastischen räumlichen Dilatation Θ_0, d. h. die Jamin'sche Methode würde in Einklang sein mit der Electricitätstheorie im Falle, dass

$$\gamma = \Theta_0,$$

da dieses aber nicht zutrifft, ist die Unrichtigkeit der Methode bewiesen. Wir fanden schon den Ausdruck für die elastische Ausdehnung Θ_0 (VIII) und wenden uns jetzt zu dem ähnlichen Ausdrucke für γ, um sie später mit einander zu vergleichen. Die Volumenveränderung γ im Correctionsrohre ist allerdings nichts Anderes, als eine Differenz ΔW_1 zwischen

1) Jamin, Compt. rend. **66.** p. 1104. 1868. Siehe auch Deschamps, Etude de la Compressibilité des liquides. Thèses de doctorat. Paris, pp. 1—35 in 4°. 1878.

Digitized by Google

dem anfänglichen äusseren Volumen W_1 des Piezometers bei $P_0 = 0$ und dem endlichen $W_1 + \Delta W_1$ bei gewissem Drucke P_0. Berechnen wir — bei der Annahme, dass wieder $\Delta W_1 = \Delta U_1 + \Delta V$, — die Volumenvergrösssrung ΔW_1 für jeden Theil besonders: besonders für den cylindrischen Theil ΔU_1 des Piezometers und besonders für den sphärischen ΔV_1. Zu diesem Zwecke kehren wir zurück zu den Gleichungen (8), (9) und setzen in der Gleichung (8) $r = R_1$; dann, übereinstimmend mit der Gleichung (12):

$$\frac{\Delta U_1}{U_1} = \frac{2\varrho}{R_1} + \frac{\xi}{H}, \tag{39}$$

oder nach der Substitution von ϱ und ξ durch die entsprechenden Grössen

$$\frac{\Delta U_1}{U_1} = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} \frac{R_0^3 P_0 - R_1^3 P_1}{R_1^3 - R_0^3} + \frac{1}{\mu} \frac{R_0^3 (P_0 - P_1)}{R_1^3 - R_0^3}. \tag{40}$$

Diese allgemeine Gleichung kann vereinfacht werden, da das Experiment nur bei innerem Drucke P_0 stattfindet; infolgedessen setzen wir $P_1 = 0$ und

$$\frac{\Delta U_1}{U_1} = M P_0 \left\{ \frac{3}{3\lambda + 2\mu} + \frac{1}{\mu} \right\}. \tag{41}$$

oder

$$\Delta U_1 = \frac{M P_0 U_1 (5\mu + 3\lambda)}{\mu (3\lambda + 2\mu)}, \tag{42}$$

und nach der Bezeichnung (3)

$$\Delta U_1 = \frac{M P_0 U_1 \varkappa (5\mu + 3\lambda)}{3\mu}, \tag{43}$$

oder, bei der Annahme $\lambda = \mu$

$$\Delta U_1 = \frac{8 M P_0 U_1 \varkappa}{3}. \tag{44}$$

Um die Volumenveränderung ΔV_1 berechnen zu können, wenden wir uns an die Gleichung (25) und ersetzen in derseiben r durch R_1, dann ist der Gleichung (28) nach

$$\frac{\Delta V_1}{V_1} = \frac{3\varrho}{R_1} = \frac{3 (R_0^3 P_0 - R_1^3 P_1)}{(3\lambda + 2\mu)(R_0^3 - R_0^3)} + \frac{3}{4\mu} \frac{R_0^3 (P_0 - P_1)}{R_1^3 - R_0^3}, \tag{44}$$

aber da wieder $P_1 = 0$, so schreiben wir einfacher

$$\frac{\Delta V_1}{V_1} = \left\{ \frac{3}{3\lambda + 2\mu} + \frac{3}{4\mu} \right\} N P_0, \tag{45}$$

oder

(46) $$\Delta V_1 = \frac{3 N P_0 V_1 (6\mu + 3\lambda)}{4\mu (3\lambda + 2\mu)}.$$

und nach der Bezeichnung (3)

(47) $$\Delta V_1 = \frac{N P_0 V_1 \varkappa (6\mu + 3\lambda)}{4\mu},$$

oder, bei der Annahme $\lambda = \mu$,

(47') $$\Delta V_1 = \frac{9 N P_0 V_1 \varkappa}{4}.$$

Nun setzen wir zusammen den vollen Ausdruck der Volumenveränderung

(48) $$\gamma = \Delta W_1 = \Delta U_1 + \Delta V_1$$

auf Grund der Gleichungen (43), (47) und bekommen endlich:

(49) $$\gamma = P_0 \varkappa \left\{ \frac{(5\mu + 3\lambda)}{3\mu} M U_1 + \frac{(6\mu + 3\lambda)}{4\mu} N V_1 \right\}.$$

Es bleibt jetzt nichts übrig, als die Ausdrücke von γ (49) und Θ_0 (VIII) mit einander zu vergleichen. Bilden wir ihre Differenz:

(50) $$\left\{ \begin{array}{l} \gamma - \Theta_0 = P_0 \varkappa \left[\frac{(U_1 - U_0) M (5\mu + 3\lambda)}{3\mu} + \frac{(V_1 - V_0) N (6\mu + 3\lambda)}{4\mu} \right. \\ \qquad \left. (-3\lambda + 2\mu) \left\{ \frac{U_0}{3\mu} + \frac{V_0}{4\mu} \right\} \right] \end{array} \right.$$

und bemerken, dass

(51) $(U_1 - U_0) M = U_0$ (a) und $(V_1 - V_0) N = V_0$ (b),

so bekommen wir:

(52) $$\left\{ \begin{array}{l} \gamma - \Theta_0 = P_0 \varkappa \left\{ \frac{U_0}{3\mu} (5\mu + 3\lambda - 3\lambda - 2\mu) \right. \\ \qquad \left. + \frac{V_0}{4\mu} (6\mu + 3\lambda - 3\lambda - 2\mu) \right\}. \end{array} \right.$$

und schliesslich:

(53) $$\gamma - \Theta_0 = P_0 \varkappa (U_0 + V_0) = P_0 \varkappa W_0.$$

Beziehen wir diese Differenz auf die Einheit des Druckes und des Volumens, so erhalten wir

(54) $$\frac{\gamma - \Theta_0}{P_0 W_0} = \varkappa$$

Dieses theoretische Resultat zeigt uns, dass die Jamin'sche Annahme über die Rolle des Correctionsrohres nicht richtig war, dass das Correctionsrohr nicht die elastische Ausdehnung des Piezometers bestimmen kann. Indem wir zur

Gleichung (VII) zurückkehren, so müssen wir dem erhaltenen Resultate entsprechend den folgenden Ausdruck des Coefficienten χ_v geben:

$$\text{(VII')} \qquad \chi_v = \frac{\theta - \Theta_0}{P_0 W_0} = \frac{\theta - \gamma}{P_0 W_0} + \varkappa,$$

welcher uns überzeugt, dass zu dem nach der Jamin'schen Methode erhaltenen Compressibilitätscoefficienten noch der Coefficient $\varkappa$ der Wandcompressibilität des Piezometers hinzugefügt werden muss. Zum ersten Male wurde diese Correction von Hrn. Guillaume[1]) vorgeschlagen, aber in einer etwas abweichenden Form.

13. Die Gleichung (VII') führt uns zu dem Schlusse, dass

$$\text{(55)} \qquad \frac{\theta - \gamma}{P_0 W_0} = \frac{\theta'}{P_0 W_0} = \frac{\theta - \theta'}{P_0 W_0} = \chi_a$$

und das

$$\text{(X)} \qquad \gamma = \theta'$$

Auf solche Weise findet die Jamin'sche Methode ihre vollständige Erklärung; sie ist äquivalent der ersten Phase der Regnault'schen Methode, wenn man gleichzeitig auf das Piezometer den inneren und äusseren Druck ausübt und deshalb gibt sie nur scheinbare χ_a und nicht absolute χ_v Compressibilität der Flüssigkeiten. Man sieht auch zugleich, dass die cubische Wandcompressibilität des Piezometers $\varkappa$ nicht bloss nach Regnault's Verfahren, bei einem äusseren Drucke, bestimmt werden kann, sondern auch aus den Angaben γ des Correctionsrohres, bei innerem Drucke. Die Identität (X) kann direct bewiesen werden. Nach der Gleichung (38) ergibt sich

$$\text{(56)} \qquad \theta' = \frac{P_1 U_0 (M+1)(5\mu + 3\lambda)}{\mu(3\lambda + 2\mu)} + \frac{3 P_1 V_0 (N+1)(6\mu + 3\lambda)}{4\mu(3\lambda + 2\mu)},$$

und entsprechend der Gleichung (49)

$$\text{(57)} \qquad \gamma = \frac{P_0 U_1 M(5\mu + 3\lambda)}{\mu(3\lambda + 2\mu)} + \frac{3 P_0 V_1 N(6\mu + 3\lambda)}{4\mu(3\lambda + 2\mu)}.$$

Nehmen wir an, dass $P_1 = P_0 = P$ sei und bilden das Verhältniss

$$\text{(58)} \qquad \frac{\theta'}{\gamma} = \frac{4 P U_0 (M+1)(5\mu + 3\lambda) + 3 P V_0 (N+1)(6\mu + 3\lambda)}{4 P U_1 M(5\mu + 3\lambda) + 3 P V_1 N(6\mu + 3\lambda)},$$

1) Ch. E. Guillaume, Compt. rend. **103.** p. 1183. 1886 und Archives des sciences physiques et naturelles (3) **17.** pp. 155, 177. 1887.

so sehen wir, dass dies gleich Eins ist, da

$$U_0(M+1) = U_1 M \text{ und } V_0(N+1) = V_1 N,$$

d. h.

(X) $$\gamma = \theta'.$$

14. Es bleibt jetzt nichts übrig, als alle diese theoretischen Betrachtungen durch das directe Experiment zu rechtfertigen. Da aber am meisten die erwähnten Formeln einige Schwierigkeiten bieten bei der Behandlung der beiden Elasticitätsconstanten λ und μ, so suchte ich zugleich nach dem Verhältnisse des Coefficienten λ zu dem Coefficienten μ nur für das Glas allein, woraus meine Piezometer bestanden. Ich fand aus meinen eigenen Untersuchungen, sowie aus denen meiner Vorgänger, dass in der That die Poisson'sche Constante σ des Glases (im Mittel $\sigma = 0{,}247$) sich dem theoretischen Werthe ($\sigma = 0{,}250$) annähert, und dass die vereinfachten Lamé'schen Formeln als erste Annäherung vollständig dienen können.

Tabelle V.

Poinsson'sche Constante σ für das Glas.

Name	Art des Glases	σ	Name	Art des Glasses	σ
Wertheim [1])	Bleiglas Choisy-le-Rois	0,321	Amagat [8]) .	Gewöhnl. franz. .	0,245
Maxwell [2]) .	Unbekanntes . . .	0,332	Amagat [9]) .	Bleiglas Guilbert Martin	0,250
Everett [3]) .	Flintglas Nr. I James Couper & Sons, Glasgow .	0,258	Cantone [10])	Unbekanntes . . .	0,257
			Kowalsky [11])	Greiner & Friedrichs	0,226
Everett [4]) .	Flintglas Nr. II A. & R. Cochran Glasgow	0,229	Kowalsky [12])	Greiner & Friedrichs	0,212
			Mercadier [13])	Saint-Gobain u. a.	0,250
Cornu [5]) . .	Saint-Gobain . . .	0,237	De Metz . .	Greiner & Cie. .	0,237
Voigt [6]) . .	Guinand in Paris	0,213	De Metz . .	Gundelach	0,235
Voigt [7]) . .	Rheinisches. . . .	0,208	De Metz . .	Franz. Bleiglas .	0,236

1) Wüllner, Lehrb. d. Experimentalphysik. **1.** p. 227. Leipzig, 188[illegible]
2) Everett, Phil. Trans. **156.** p. 191. 1866.
3) Everett, Phil. Trans. **158.** p. 369. 1868.
4) Everett, Phil. Trans. **158.** p. 369. 1868.
5) Cornu, Compt. rend. **69.** p. 333. 1869.
6) Voigt, Wied. Ann. **15.** p. 510. 1882.
7) Voigt, Wied. Ann. **15.** p. 513. 1882.
8) Amagat, Journ. de phys. (2) **8.** p. 365. 1889.
9) Amagat, Journ. de phys. (2) **8.** p. 365. 1889.
10) Cantone. Amagat, l. c. p. 366.
11) Kowalsky, Wied. Ann. **36.** p. 313. 1889.
12) Kowalsky, Wied. Ann. **39.** p. 155. 1890.
13) Mercadier, Compt. rend. **105.** p. 105. 1887.

Digitized by Google

Auf Grund dieser Zahlen und obenerwähnter Formeln sind die von mir nach verschiedenen Methoden ausgeführten Beobachtungen in vollständigem Einklange untereinander; um aber Beweise der Richtigkeit meiner Resultate liefern zu können, wurden noch ganz selbständige Untersuchungen aller elastischen Eigenschaften desselben Glases, welches zur Construction der Piezometer diente, unternommen. Sie werden weiter ausführlich dargestellt.

15. Alle meine Beobachtungen wurden bei stationärem Drucke ausgeführt, sodass der Quecksilberfaden in der Capillare C immer auf die alte Stelle zurückkam, was ein Zeichen war, dass das Piezometer keine merkliche Erwärmung und keine permanente Deformation während des Experimentes erlitten hat. Bei den Manipulationen nach Regnault'schen oder nach Jamin'schen Methoden war der Plan ein für allemal der folgende:

a) Ich bestimmte auf der Scala des Luftmanometers mittels des Quecksilbermanometers den einem halben Atmosphärendruck entsprechenden Theilstrich und berechnete darnach, wie schon früher ausführlich beschrieben war[1]), den Druck, welcher in dieser Untersuchungsreihe von 9,112—9,240 Atmosphären schwankte, je nach der Zimmertemperatur und dem Barometerstand;

b) dann machte ich gleichzeitige Ablesungen: die eine auf der Capillare C des Piezometers, die andere an einem Alvergniat'schen Thermometer, welches bis auf 0,02° C. eingetheilt war; die dritte am Correctionsrohr Γ, falls ich nach Jamin'scher Methode operirte;

c) ich steigerte langsam, mittels der Pumpe, den Druck bis zum berechneten Theilstrich des Luftmanometers, liess ihn die nöthige Zeit (von 3—5 Minuten) constant zu werden, und las wieder die drei erwähnten Angaben (b);

d) ich verminderte schliesslich den Druck, liess ihn wieder constant werden und las dieselben Angaben (b);

e) nach den Angaben von θ, θ', θ'', γ berechnete ich den Compressibilitätscoefficienten: der scheinbaren χ_a, der kubischen des Wandpiezometers $\varkappa$ und der wirklichen χ_v. Jeder von den

1) G. de Metz, Wied. Ann. 41. p. 664. 1890.

genannten Coefficienten wurde als Mittel mehrerer Beobachtungsreihen nach obigem Plan bestimmt, und jede Reihe bestand aus vollen zehn Ablesungen; da die Uebereinstimmung der Grössen von θ, θ', θ'', γ — bei der Druckvergrösserung bis 9,3 Atmosphären und bei der Druckverminderung bei dem Barometerstand — vollständig war, so nahm ich einfach das arithmetische Mittel derselben. [1]).

Ich möchte meine Beobachtungen mittels folgender zwei Tabellen illustriren.

Tabelle VI.

Beobachtungen nach der Jamin'schen Methode.

Piezometer Nr. I; 16. IV. 1890; $P = 9{,}2308$; $W = 57756$ cmm; $t = 18{,}80°$ C.

Druckvergrösserung θ_1	Druckverminderung θ_2	Druckvergrösserung γ_1	Druckverminderung γ_2
50,95	50,85	12,40	12,40
50,90	50,90	12,30	12,30
50,80	50,70	12,30	12,40
50,80	50,70	12,45	12,50
50,90	50,50	12,45	12,45
Mittel 50,87	50,72	12,38	12,41

Tabelle VII.

Beobachtungen nach der Regnault'schen Methode.

Piezometer Nr. I; 8. IV. 1890; $P = 9{,}2400$; $W = 57756$ cmm; $t = 17{,}34°$ C.

Druckvergrösserung θ_1'	Druckverminderung θ_2'	Druckvergrösserung θ_1''	Druckverminderung θ_2''
47,45	47,70	3,20	2,90
47,60	47,60	3,05	3,00
47,40	47,50	3,05	3,00
47,50	47,50	3,10	2,90
47,40	47,40	3,00	3,00
Mittel 47,47	47,54	3,08	2,96

Man sieht also, dass die Angaben von θ_1, θ_2; θ_1', θ_2'; θ_1'', θ_2''; γ_1, γ_2 miteinander gut übereinstimmen und dass die bemerkbaren kleinen Unterschiede ganz durch die Beobachtungs-

1) In meiner früheren Abhandlung unterschied ich diese Fälle: vgl. p. 668—672.

Digitized by Google

fehler erklärt werden können, ohne dass man mit der Erwärmung oder mit der Abkühlung des Quecksilbers, sowie mit der permanenten Deformation des Piezometers zu thun hätte. In ähnlicher Art und Weise waren alle Beobachtungen zusammengesetzt. Die Werthe von θ, θ', θ'' sind gegeben in den Eintheilungen β der Capillare C (§ 5, d, e) und die von γ in den des Correctionsrohres β_1. Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, inwiefern meine Beobachtungen, im Vergleich zu denen anderer Autoren, empfindlich waren, d. h. welchen Werth das Verhältniss β zu W_0 erreicht hat. Zu diesem Zwecke theile ich meine Zahlen, sowie diejenigen einiger anderer Beobachter mit.

Tabelle VIII.

Verhältniss β zu W_0.

Regnault [1]) . . .	$9{,}39 \times 10^{-6}$
Grassi [2])	$11{,}22 \times 10^{-6}$
Dupré und Page [3])	$4{,}62 \times 10^{-6}$
Drecker [4]). . . .	$6{,}40 \times 10^{-6}$
Drecker [5]). . . .	$6{,}10 \times 10^{-6}$
De Metz I. . .	$4{,}57 \times 10^{-6}$
De Metz II. . .	$6{,}01 \times 10^{-6}$
De Metz III. . .	$5{,}97 \times 10^{-6}$
De Metz IV. . .	$7{,}97 \times 10^{-6}$

Dieselben zeigen, dass meine Piezometer der Empfindlichkeit nach zu der Kategorie der besten gerechnet werden müssen, insbesondere wenn man darauf achtet, dass der Abstand zwischen je zwei Theilstrichen der Capillare C 1,5 mm betrug, und dass die Schätzung bis auf ein Zehntel mit aller Sicherheit erfolgte. Jetzt führe ich drei Tabellen an, welche meine Beobachtungen umfassen.

1) Regnault, l. c. p. 425.
2) Grassi, l. c. p. 445 (Piezometer *A*).
3) Dupré u. Page, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **5.** p. 237. 1871.
4) Drecker, Wied. Ann. **20.** p. 879. 1883.
5) Drecker, Wied. Ann. **34.** p. 954. 1888.

Tabelle IX.

Gesammte Resultate aller Messungen bei Zimmertemperatur mit Piezometer Nr. I, II, III, IV ausgeführt.

Piezometer	1	2	3	4	5	6	7	8*	9	10	11	12	13	14	15	16
										Regnault			Jamin		deMetz	θ'
	$T°$ C.	P Atm.	θ' cmm	θ'' cmm	θ cmm	$\theta'+\theta''$ cmm	γ cmm	$\gamma_{(1/3 V_0)}$ cmm	$\gamma+\gamma_{(1/3 V_0)}$ cmm	$\chi_a 10^7$	$\varkappa 10^7$	$\chi_v 10^7$	$\chi_a 10^7$	$\chi_v 10^7$	$\chi_v 10^7$	$\gamma+\gamma_{(1/3 V_0)}$
I	16,75	9,2308	12,515	0,8240	—	13,3390	—	—	—	15,457	22,847	38,304	—	—	39,972	
	18,45	9,1619	12,270	0,7797	—	13,0497	—	—	—	14,735	22,568	37,303	—	—	—	
	17,65	9,2400	12,535	0,7969	—	13,3319	—	—	—	14,932	22,860	37,792	—	—	—	
	18,40	9,2094	—	—	13,3150	—	12,292	0,1883	12,480	—	—	—	15,692	38,452	38,658	
	18,80	9,2308	—	—	13,4043	—	12,442	0,1887	12,631	—	—	—	14,499	37,259	39,748	
	18,65	9,2267	—	—	13,4088	—	12,437	0,1886	12,626	—	—	—	14,684	37,444	39,950	0,991
II	20,45	9,1869	6,3617	0,62008	—	6,9818	—	—	—	15,366	23,615	38,981	—	—	—	
	20,40	9,1910	6,3512	0,61480	—	6,9660	—	—	—	15,229	23,565	38,794	—	—	—	
	20,30	9,1974	—	—	7,0856	—	6,2788	0,0739	6,3527	—	—	—	16,161	39,751	39,617	
	20,30	9,1974	—	—	7,0346	—	6,2938	0,0739	6,3677	—	—	—	16,508	40,098	40,213	1,000
III	20,00	9,1814	6,2140	0,5277	—	6,7417	—	—	—	12,991	24,480	37,471	—	—	—	
	19,60	9,1707	6,2061	0,5277	—	6,7338	—	—	—	13,008	24,477	37,485	—	—	—	
	18,05	9,1869	—	—	6,7087	—	5,9675	0,0870	6,0545	—	—	—	16,093	40,572	36,726	
	18,15	9,1744	—	—	6,7022	—	5,9425	0,0869	6,0294	—	—	—	16,573	41,052	36,791	1,028
IV	20,15	9,1666	3,7864	0,44725	—	4,2336	—	—	—	14,736	24,601	39,337	—	—	—	
	19,10	9,1666	3,7864	0,40635	—	4,1927	—	—	—	13,389	24,601	37,990	—	—	—	
	19,75	9,2019	3,7587	0,43406	—	4,1927	—	—	—	14,245	24,367	38,612	—	—	—	
	19,70	9,2019	—	—	4,2363	—	3,6538	0,04174	3,6955	—	—	—	17,770	42,271	39,507	
	19,70	9,2019	—	—	4,2524	—	3,6890	0,04174	3,7307	—	—	—	16,732	41,252	40,036	1,019

* In dieser Columne ist die elastische Ausdehnung des halbsphärischen Piezometertheiles berechnet, um auch eine Correction der in die Messinghülse eingekitteten Halbkugel geben zu können, da wir, wenn aus der nach Jamin beobachteten Piezometerausdehnung γ die ganze $\gamma + \gamma_{(1/3 V_0)}$ erhalten werden soll, zu γ den berechneten Werth $\gamma_{(1/3 V_0)}$ addiren müssen.

Tabelle X.

Die Endresultate berechnet nach den Mitteln der vorigen Tabelle.

Piezometer	1	2	3	4	5	6	7	8*	9	10	11	12	13	14	15	16
										Regnault			Jamin		deMetz	
	$T°$ C	P Atm.	θ' cmm	θ'' cmm	θ cmm	$\theta'+\theta''$ cmm	γ cmm	$\gamma_{(\frac{1}{2}V_0)}$ cmm	$\gamma+\gamma_{(\frac{1}{2}V_0)}$ cmm	$\chi_a 10^7$	$\varkappa 10^7$	$\chi_v 10^7$	$\chi_a 10^7$	$\chi_v 10^7$	$\chi_v 10^7$	θ' $\gamma+\gamma_{(\frac{1}{2}V_0)}$
I	17,62	9,2109	12,4100	0,8002	13,3760	13.2400	12,3900	0,1885	12,579	15,042	22,759	37,801	14,958	37,718	39,582	0,991
II	20,42	9,1889	6,3564	0,6174	7,0201	6,9739	6,2863	0,0739	6,360	15,298	23,590	38,888	16,335	39,924	39,909	1,000
III	19,80	9,1760	6,2100	0,5277	6,7054	6,7377	5,9550	0,0869	6,042	12,996	24,479	37,475	16,333	40,812	36,777	1,028
IV	89,66	9,1784	3,7772	0,4292	4,2144	4,2064	3,6714	0,0417	3,713	14,123	24,523	38,646	17,240	41,763	39,782	1,019
M.	19,38									14,36	23,84	38,20	16,22	40,05	39,01	1,0095

Tabelle XI.

Die Gesammtresultate aller Messungen bei 0° mit den Piezometern I und II.

Piezometer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
									Regnault			Jamin		de Metz
	P Atm.	θ' cmm	θ'' cmm	θ cmm	$\theta'+\theta''$ cmm	γ cmm	$\gamma_{(\frac{1}{2}V_0)}$ cmm	$\gamma+\gamma_{(\frac{1}{2}V_0)}$ cmm	$\chi_a 10^7$	$\varkappa 10^7$	$\chi_v 10^7$	$\chi_a 10^7$	$\chi_v 10^7$	$\chi_v 10^7$
I	9,2211	12,476	0,8021	—	13.2781	—	—	—	15,046	22,797	37,843	—	—	—
I	9,2308	—	—	13,3423	—	12,3367	0,1887	12,525	—	—	—	15,324	38,123	—
I	9,2308	—	—	13,3396	—	12,3617	0,1887	12,550	—	—	—	14,799	37,598	39,09
III	9,1910	6,2119	0,4502	6,6916	6,6621	—	—	—	11,192	24,446	35,638	—	—	36,34
								Mittel	13,12	23,62	36,75	15,06	37,86	37,71

Wir bekommen also aus der Tabelle XI bei 0° nach der Methode von

Regnault $\chi_v = 36{,}75 \times 10^{-7}$,
Jamin (corr.) $\chi_v = 37{,}86 \times 10^{-7}$,
De Metz $\chi_v = 37{,}71 \times 10^{-7}$,

und als Mittel nach allen Methoden

$$\chi_v = 37{,}37 \times 10^{-7} \text{ bei } 0^0.$$

Aus der Tabelle (X) erhält man bei 19,38° C. nach der Methode von

Regnault $\chi_v = 38{,}20$,
Jamin (corr.) $\chi_v = 40{,}05$,
De Metz $\chi_v = 39{,}01$,

was als Mittel gibt

$$\chi_v = 39{,}08 \text{ bei } 19{,}38^0 \text{ C.}$$

Folglich wächst die Quecksilbercompressibilität mit der Temperatur und der Coefficient dieser Zunahme $\Delta\chi_v$ auf 1° C. berechnet ist

$$\Delta\chi_v = 87{,}7 \times 10^{-10},$$

sodass zwischen den Temperaturgrenzen meiner Beobachtungen die absolute Compressibilität des Quecksilber durch die Gleichung

(XI) $$\chi_v = 37{,}4 \times 10^{-7} + 87{,}7 \times 10^{-10}\, t$$

dargestellt wird, in welcher t die Temperatur von 0°—19,4° C. bedeutet. Das letzte Resultat habe ich verglichen mit einer thermodynamischen Formel von A. Dupré [1]), welche schon früher von Hrn. Amagat [2]) geprüft wurde und mit seinen Beobachtungen gut übereinstimmte. Diese Formel lautet

$$A = 10\,333\,(274 + t)\,\frac{\alpha}{\chi_v},$$

wenn α den Coefficienten der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit, χ_v den der absoluten Compressibilität, $274 + t = T$ die absolute Temperatur bedeutet. Was die Grösse A (l'attraction au contact) anbetrifft, so stellt sie Dupré gleich dem Producte $a\,\Delta^2$, in welchem Δ das specifische Gewicht und a eine besondere von der chemischen Natur des Körpers abhängende

1) A. Dupré, Théorie mécanique de la chaleur. p. 147 ff. Paris, 1869.
2) Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) **11**. p. 536. 1877.

Digitized by Google

Constante ist. Betrachten wir einen und denselben Körper bei verschiedenen Temperaturen und Druckverhältnissen, so bleibt a unveränderlich, und die Werthe von α, T, χ_v, Δ gehen in die α', T', χ_v', Δ' über; vermittels dieser Grössen bildet man die folgende Gleichung

$$\chi_v' = \frac{T'}{T} \cdot \frac{\alpha'}{\alpha} \cdot \frac{\Delta^2}{\Delta'^2} \cdot \chi_v,$$

welche den Coefficieuten χ_v' bei der Temperatur t' zu berechnen erlaubt, wenn der Coefficient χ_v bei einer anderen Temperatur t bekannt ist. Setzt man $\chi_v = 37{,}4 \times 10^{-7}$ bei 0^0, so erhält man bei $19{,}4^0$ $\chi_v' = 40{,}2 \times 10^{-7}$, eine Zahl, die nahe der aus dem Experimente gefundenen $39{,}1 \times 10^{-7}$ ist.

16. Ich möchte noch die Data meiner Vorgänger hier anfügen, um sie mit meiner Zahl zu vergleichen; einige von diesen Zahlen müssen vorläufig corrigirt werden nach den Erfordernissen der Elasticitätstheorie. sie sind mit Asterisken bezeichnet; die Reduction zu 0^0 C. wurde mittels meines Coefficienten $\Delta\chi_v$ gethan, sie ist mit zwei Asterisken bezeichnet.

Tabelle XII.

Absolute Compressibilitätscoefficienten des Quecksilbers nach verschiedenen Autoren.

Colladon et Sturm* [1] .	$35{,}2 \times 10^{-7}$	Tait [5]	$36{,}0 \times 10^{-7}$
Aimé** [2]	$39{,}0 \times 10^{-7}$	Amagat*** [6]	$39{,}0 \times 10^{-7}$
Regnault [3]	$35{,}2 \times 10^{-7}$	De Metz.	$37{,}4 \times 10^{-7}$
Amaury et Descamps*** [4]	$38{,}6 \times 10^{-7}$	Mittel	$37{,}9 \times 10^{-7}$

Wir überzeugen uns also, dass die alten Beobachtungen sich den neuesten nähern, falls sie der Elasticitätstheorie gemäss geordnet werden.

1) Colladon et Sturm, Ann. de chim. et de phys. **36.** p. 137—139. 1827.
2) Aimé, Ann. de chim. et de phys. (3) **8.** p. 268—270. 1843.
3) Regnault, l. c. p. 461.
4) Amaury et Descamps, Compt. rend. **68.** p. 1564. 1869; auch Descamps, Etudes de la compressibilité des liquides. Thèses de docorat. 4°. p. 24—26. Paris, 1872.
5) Tait, Beibl. **13.** p. 442. 1889.
6) Amagat, Journ. de phys. (2) **8.** p. 203. 1889.

17. Wenden wir uns nun zur Vergleichung der nach der Methode von Regnault und von Jamin erhaltenen Zahlen:

Piezometer	nach Jamin	nach Regnault
I	$\chi_a = 14{,}96 \times 10^{-7}$	$\chi_v = 37{,}80 \times 10^{-7}$
II	$16{,}33 \times 10^{-7}$	$38{,}89 \times 10^{-7}$
III	$16{,}33 \times 10^{-7}$	$37{,}47 \times 10^{-7}$
IV	$17{,}24 \times 10^{-7}$	$38{,}65 \times 10^{-7}$
	Mittel $16{,}22 \times 10^{-7}$	$38{,}20 \times 10^{-7}$.

so müssen wir eine derselben fallen lassen, da zwei abweichende Antworten auf eine Frage einander ausschliessen. Welche aber? Gewiss die Jamin'sche, weil die Data nach seiner Methode nicht bloss denen widersprechen, welche nach der theoretisch entwickelten Regnault'schen Methode erhalten werden, sondern auch den Daten von Hrn. Tait[1]) und Amagat[2]), in welchen die kubische Wandcompressibilität des Piezometers ohne irgend eine theoretische Betrachtung bestimmt wurde. Um aus dem obenerwähnten Jamin'schen Coefficienten χ_a den Coefficienten χ_v abzuleiten, ist es erforderlich, zu χ_a den Coefficienten $\varkappa$ zu addiren; dann:

$$\text{nach Jamin (corr.)}\ \chi_v = 40{,}0 \times 10^{-7},$$
$$\text{nach Regnault}\ \chi_v = 38{,}2 \times 10^{-7}.$$

Obgleich diese Zahlen nicht absolut zusammenfallen, sind sie doch einander so nahe, wie man es nicht genauer verlangen kann: 1. wenn man nach verschiedenen Methoden operirt; 2. wenn man eine so geringe Wirkung, wie die Compressibilität des Quecksilbers, misst; 3. wenn man beachtet, dass die Form des Piezometers (Tabelle II, III, IV) nicht streng geometrisch war, wie es die Theorie verlangt.

Piezometer	nach Regnault	nach Jamin
I	$\chi_a = 15{,}0 \times 10^{-7}$	$\chi_v = 15{,}0 \times 10^{-7}$
II	$15{,}3 \times 10^{-7}$	$16{,}3 \times 10^{-7}$
III	$13{,}0 \times 10^{-7}$	$16{,}3 \times 10^{-7}$
IV	$14{,}1 \times 10^{-7}$	$17{,}2 \times 10^{-7}$
	Mittel $14{,}4 \times 10^{-7}$	$16{,}2 \times 10^{-7}$

1) Tait, Beibl. **14.** p. 707. 1890.
2) Amagat, Journ. de phys. (2) **8.** p. 359. 1889.

Digitized by Google

Wollen wir weiter gehen, so machen wir auf die Columne 10 und 13 der Tabelle X aufmerksam, welche die Werthe von Coefficienten χ_a nach Regnault und nach Jamin enthalten; sie stimmen untereinander mit der Genauigkeit der soeben gegebenen Zahlen von χ_v überein. Dass wir betreffs der Regnault'schen und Jamin'schen Methoden wirklich auf einem richtigen Standpunkte stehen, lässt sich noch mittels der Columnen 15 und 16 derselben Tabelle X beweisen; in der Columne 15 sind nach der in § 11 beschriebenen Methode die Coefficienten χ_v berechnet, welche der absoluten Bedeutung nach zwischen den nach Regnault und nach Jamin (corr.) gefundenen Coefficienten χ_v stehen. Endlich enthält die 16. Columne das Verhältniss $\theta' / \gamma + \gamma_{(1/2 V_0)}$, welches, der Gleichung (X) entsprechend, der Einheit gleich werden soll. Dieses theoretische Resultat ist ganz gerechtfertigt, da im Mittel die Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werthen kaum 1 Proc. erreichen.

Piezometer	$\frac{\theta'}{\gamma + \gamma_{(1/2 V_0)}}$
I	0,991
II	1,000
III	1,028
IV	1,019
	Mtttel 1,0095

18. In allen vorigen Berechnungen richtete ich mich nach den vereinfachten Formeln ein, bei der Annahme $\lambda = \mu$; obgleich ich dieselben durch eine Zahlenreihe (Tabelle V) für die gläsernen Piezometer zu rechtfertigen suchte, hielt ich es doch für unentbehrlich, den Coefficienten der kubischen Wandcompressibilität $\varkappa$ ganz unabhängig von dem Regnault'schen Verfahren zu bestimmen. Deswegen blieb ich bei der Methode stehen, welche als die beste in diesem Falle betrachtet werden muss, nämlich bei der Methode der Biegung und der Torsion der Piezometerröhre. Sie ist so bekannt, dass ich mit Stillschweigen ihre Theorie übergehe und nur in einigen Worten die Details meiner Experimente beschreiben will.

Mein Apparat bestand aus der massiven gusseisernen Bank, 105 cm lang, welche auf vier Schrauben VV' (Fig. 16) lag; ihr Obertheil hatte der ganzen Länge nach einen Schnitt, in

welchem man die gusseisernen Vorrichtungen b, c (Fig. 14) bewegen oder mittels der Schrauben festklemmen konnte. Die Vorrichtung b ist ausführlich auf der Fig. 15 dargestellt; sie bestand aus einem dicken gusseisernen rechtwinkeligen Stück, welches mit der Schraube d an die Bank angeklemmt werden konnte und trug ein Plättchen e mit der Schraube h. Dieses Plättchen war beweglich in drei rechtwinkeligen Richtungen x, y, z (Fig. 17) und endete in einem prismatischen Messer, worauf das untersuchte Rohr lag. Der Theil c wurde besonders solid gemacht; er hatte eine Durchbohrung, in die eine Messinghülse V eingepasst war; dieselbe diente zum Einkitten des untersuchten Rohres und war mit dem Theile c fest zusammengeklemmt. Der ganze Apparat war sehr kräftig gebaut, und während der Experimente bemerkte man weder Erschütterungen noch Verschiebungen.

19. Vermittels der Versuche über die Biegung und die Torsion der Piezometerröhre bestimmte ich bei Zimmertemperatur von 15—17° C. folgende Elasticitätsconstanten: den Young'schen Modul E und die Lamé'sche Constante μ, deren Beziehung zu den Constanten λ, σ, $\varkappa$ durch die Gleichungen (1), (2), (3) gegeben ist.

Um den Modul E finden zu können, wurde das Rohr horizontal auf zwei gleichen Unterlagen b, b freigelegt (in der Fig. 14 ist nur eine derselben gezeichnet; in diesem Falle functionirte der Theil c durchaus nicht) und mit zwei Messingringen m, m, sowie mit einer Schale q für die Gewichtsstücke versehen. Die Ringe m, m trugen zwei Spiegel r, r' mit drei Schrauben zum Reguliren; diese Spiegel standen senkrecht zur Rohraxe und drehten sich in einer horizontalen Ebene.

Aus der Durchbohrung des Theiles c nahm man die Messinghülse V weg (Fig. 14), um eine in je 2 mm mit der Perreaux'schen Maschine eingetheilte Scala in der Ebene yz (Fig. 17) zu befestigen. In derselben Ebene wurden die beiden Spiegel einander gegenüber eingestellt, sodass ein Lichtstrahl, welcher von der Scala s (Fig. 16) zum Spiegel r' ging, sich in r' reflectirte, dann zum Spiegel r zurückging und nach der zweiten Reflexion endlich in das Fernrohr L traf. In diesem Verfahren der Winkelablesung bin ich Hrn. König[1]) gefolgt und es hat sich sehr

1) König, Wied. Ann. **28.** p. 108. 1886.

Digitized by Google

bequem erwiesen. Es war nur der Abstand zwischen der Scala s und dem Spiegel r' bei meinen Experimenten viel kürzer, da die grossen Abstände die Schätzungen einer Eintheilung der Scala wenig empfindlich machen. In diesen Untersuchungen waren die Abstände im Mittel folgende: der Scala s von dem ersten Spiegel r ca. 6—7 cm, von dem zweiten r' ca. 90 cm; der beiden Messer voneinander ca. 85 cm. Wenn man durch d die beobachtete Verschiebung der Scala bezeichnet, so wird die Tangente des Biegungswinkels φ mittels der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{d}{2(2sr' + rr')} = \frac{d}{D},$$

die Grösse D änderte sich von 565 cm bis 583 cm. Mit Hülfe des Winkels φ berechnete man die Biegung f nach der Beziehung $f = l/3\operatorname{tg}\varphi$, in welcher l den Abstand der beiden Messer bezeichnet, und endlich den Modul E nach der Formel

$$E = \frac{1}{f}\,\frac{l^3 . P}{12\pi(R_1^4 - R_0^4)}.$$

Hier sind f und l schon bekannt; R_1 und R_0 sind der innere und äussere Radius des untersuchten Rohres, P das Gewicht (von 0,5 kg bis 2 kg) sammt der Schale. Die Biegung f erreichte per 1 kg Belastung nur ca. 0,5 mm, und man bemerkte weder elastische Nachwirkung noch Abweichungen von der Proportionalität zwischen d und P; die Schätzung bis auf ein Zehntel der Scalentheilung ging nicht ohne Schwierigkeiten vor sich und verlangte Vorsicht und Aenderung der Einstellung. Jedes Resultat in folgender Tabelle ist das Mittel mehrerer Beobachtungsreihen, nicht weniger als fünf, und jede Reihe bestand aus zehn gleichzeitigen Messungen für jedes Gewicht, bei seinem Auflegen und seinem Aufheben.

Tabelle XIII.

Dimensionen von R_1 und R_0 der Piezometerröhre und des Young'schen Modul.

Nr.	R_1	%	R_0	%	e	f pr. 1 kg	E
	mm		mm		mm	mm	kg/qmm
I	10,407	2	8,955	2	1,452	0,467	7277
II	9,505	2	7,412	3	2,093	0,495	7300
III	10,000	5	7,660	7	2,340	0,408	6892
IV	9,097	1	6,387	1,5	2,710	0,510	7032
V	9,875	3	6,838	3	3,037	0,348	5663

In derselben Tabelle sind die Dimensionen der Radien R_1 und R_0 der Ringe aus beiden Enden jedes Rohres gegeben und nach obenerwähntem Verfahren (§ 6) bestimmt; neben den Columnen R_1 und R_0 sind die Schwankungen derselben in Procenten angegeben, wenn man von einem Ende bis zum anderen übergeht. Diese Daten bieten ein grosses Interesse dar, denn sie zeigen, inwiefern die wirkliche Form der Röhre von der geometrischen abwich. Die Röhren Nr. I, II, III, IV wurden aus deutschem Glase (Tabelle I) gemacht, das Rohr Nr. V aber aus französischem Bleiglase; die Röhren Nr. I, II, III, IV sind die Reste von denen, aus welchen meine Piezometer Nr. I, II, III, IV vorbereitet wurden.

20. Um den Torsionsmodul μ zu bestimmen, kittete man an das freie Ende des Rohres einen weiten Messingring n (Fig. 14) von 1,5 cm, welcher einen Hebel $t = 24{,}1$ cm mit einer Schale q' für das Gewicht trug; an das andere Ende setzte man mittels Siegellack die Messinghülse l' an, welche mit der Schraube am Theile c befestigt wurde. Neben dem Ringe n brachte man eines der Stücke $b\,b$ an, an dessen Plättchen e, e (Fig. 15) jetzt zwei Rollen a, a angeschraubt wurden. In solcher Weise ruhte das freie Ende auf diesen Rollen und drehte sich regelmässig bei der Torsion des Rohres. Das Plättchen e, e mit den Rollen a, a befand sich so nahe wie möglich an dem Spiegel r', um die Biegung unter dem Einflusse des auf dem Hebel t befindlichen Gewichtes zu verhindern. Der Hebel stand rechtwinkelig zur Rohraxe und lag immer in horizontaler Ebene xz (Fig. 17). Die Ringe m, m sind auf der alten Stelle geblieben, aber die Spiegel wurden um 90° gedreht aus der Ebene zy in die Ebene xy (Fig. 17). Ich beobachtete die Torsionswinkel der beiden Enden nach Poggendorff's Methode mit zwei Fernröhren im Abstande von 1 m; in diesen Experimenten drehte sich der Spiegel r' nicht mehr als auf ca. 0,55° pro 1 kg Belastung, der Spiegel r aber nur um ca. 5 Proc. dieser Verschiebung. Es wurden, wie früher, Belastungen von 0,5 kg bis 2 kg benutzt, ohne dass eine elastische Nachwirkung bemerkt wurde. Ich glaube, dass der Grund dieses günstigen Umstandes in der Geringfügigkeit der hervorgerufenen Deformation besteht.

Bei allen Untersuchungen dieser Art muss man, wie be-

Digitized by Google

kannt, sehr vorsichtig sein betreffend der äusseren Störungen, speciell wenn man die Gewichte auf die Schale legt oder dieselben abnimmt; um diese Erschütterungen möglichst zu vermeiden, habe ich immer bei Biegung oder Torsion diese Manipulation vermittels besonderer Rollen und einer Schnur gethan, ohne das Fernrohr zu verlassen. Es hat sich dies auch sehr zweckmässig erwiesen; ich beobachtete thatsächlich, dass die Verschiebungen beider Arten frei und ruhig vor sich gingen und dass das untersuchte Rohr genau auf seinen Scalenstrich zurückkehrte. Bei verschiedenen Belastungen war der Proportionalitätsfactor zwischen dem Torsionswinkel θ und dem Gewichte P nicht streng constant. Die Abweichung erreichte bis 3 Proc. Leider verhinderte mich eine Augenkrankheit diese Untersuchung weiter auszudehnen. In der beigelegten Tabelle sind die Resultate betreffend die Torsionconstante μ zusammengestellt nach der Formel

$$\mu = \frac{2\,l\,C}{\theta\,\pi\,(R_1^4 - R_0^4)},$$

in welcher $C = t\,P$ das Torsionsmoment, l den Abstand zwischen den beiden Spiegeln r, r' bedeuten; die anderen Grössen sind schon bekannt. In derselben Tabelle sind die Werthe der Poisson'schen Constante σ angeführt, welche mittels der bekannten Bezeichnung

$$\frac{E}{\mu} = 2\,(1 + \sigma)$$

bestimmt werden.

Tabelle XIV.

Torsionsmodul μ und Poisson's Constante σ.

Nr.	θ pro 1 kg	μ in kg	σ
I	0,491°	2960	0,230
II	0,517	2930	0,245
III	0,447	2796	0,232
IV	0,538	2841	0,538
V	0,383	2291	0,236

Es bleibt mir jetzt übrig auf Grund der letzten zwei Tabellen den Coefficienten $\varkappa$ zu berechnen nach der Formel

$$\varkappa = \frac{3\,(1 - 2\,\sigma)}{E}\,0.010333,$$

Digitized by Google

indem man den Druck nicht in kgr pro qmm, sondern in Atmosphären ausdrückt.

Tabelle XV.

Kubische Compressibilität $\varkappa$ der Röhre und des Piezometers.

Nr.	n. d. Form. $\varkappa = \frac{3(1-2\sigma)}{E}$	n. Regnault bei $\lambda = \mu$	Differenzen
I	$23{,}0 \times 10^{-7}$	$22{,}7 \times 10^{-7}$	$-0{,}3 \times 10^{-7}$
II	$21{,}6 \times 10^{-7}$	$23{,}6 \times 10^{-7}$	$+2{,}0 \times 10^{-7}$
III	$24{,}1 \times 10^{-7}$	$24{,}5 \times 10^{-7}$	$+0{,}4 \times 10^{-7}$
IV	$23{,}1 \times 10^{-7}$	$24{,}5 \times 10^{-7}$	$+1{,}4 \times 10^{-7}$
V	$28{,}9 \times 10^{-7}$	—	—

Wir können denselben Coeficienten $\varkappa$ noch einmal berechnen mittels der Angaben von θ' der Tabelle *X* nach der Gleichung (V), in welcher μ und σ aus der Tabelle XIV, λ aber aus der Beziehung (3) entnommen sind; den in dieser Weise berechneten Coefficienten wollen wir kurz bezeichnen $\varkappa$ bei $\lambda \neq \mu$.

Tabelle XVI.

Kubische Compressibilität der Piezometer nach Regnault bei $\lambda = \mu$ und bei $\lambda \neq \mu$.

Nr.	$\lambda = \mu$	$\lambda \neq \mu$	Differenzen
I	$22{,}7 \times 10^{-7}$	$24{,}1 \times 10^{-7}$	$-1{,}4 \times 10^{-7}$
II	$23{,}6 \times 15^{-7}$	$24{,}0 \times 10^{-7}$	$-0{,}4 \times 15^{-7}$
III	$24{,}5 \times 15^{-7}$	$25{,}8 \times 10^{-7}$	$-1{,}3 \times 15^{-7}$
IV	$24{,}5 \times 10^{-7}$	$25{,}3 \times 10^{-7}$	$-0{,}8 \times 15^{-7}$

Die Tabellen XV und XVI zeigen uns, dass die Coefficienten der kubischen Compressibilität der Piezometer — ob sie nach Regnault's Verfahren mit Lamé's vereinfachten Formeln, oder nach soeben beschriebener Methode mit genauen Formeln bestimmt werden — sich nicht mehr als auf eine Maximum zwei, Einheiten der siebenten Decimale unterscheiden. Eine grössere Uebereinstimmung ist kaum zu verlangen.

Um zu einem definitiven Schlusse zu gelangen, wollen wir eine Vergleichung machen von $\varkappa$ bestimmt nach Regnault unter der Annahme $\lambda = \mu$, und $\varkappa$, welches den Mittelwerth

Digitized by Google

von $\varkappa$ darstellt, berechnet nach der Formel $\mu = 3(1 - 2\sigma)/E$ sowie $\varkappa$, berechnet nach Regnault, bei der Annahme $\lambda \neq \mu$ (Gleichung V).

Tabelle XVII.

Kubische Compressibilität der Piezometer bei $\lambda = \mu$ und $\lambda \neq \mu$.

Nr.	Mittel bei $\lambda \neq \mu$	$\lambda = \mu$	Differenzen
I	$23{,}5 \times 10^{-7}$	$22{,}7 \times 10^{-7}$	$- 0{,}8 \times 10^{-7}$
II	$22{,}8 \times 10^{-7}$	$23{,}6 \times 10^{-7}$	$+ 0{,}8 \times 10^{-7}$
III	$25{,}0 \times 10^{-7}$	$24{,}5 \times 10^{-7}$	$- 0{,}5 \times 10^{-7}$
IV	$24{,}2 \times 10^{-7}$	$24{,}5 \times 10^{-7}$	$+ 0{,}3 \times 10^{-7}$

Wenn wir nun mit Hülfe dieser gut übereinstimmenden Zahlen die absolute Compressibilität des Quecksilbers bei $\lambda = \mu$ und bei $\lambda \neq \mu$ noch einmal berechnen (vgl. Tabelle X. Col. 10, 11, 12), so bekommen wir schliesslich eine Tabelle, welche uns ein vollständig befriedigendes Resultat gibt.

Tabelle XVIII.

Absolute Compressibilität des Quecksilbers bei $\lambda = \mu$ und bei $\lambda \neq \mu$.

Nr.	χ_v bei $\lambda = \mu$	χ_v bei $\lambda \neq \mu$
I	$37{,}80 \times 10^{-7}$	$38{,}54 \times 10^{-7}$
II	$38{,}89 \times 10^{-7}$	$38{,}10 \times 10^{-7}$
III	$37{,}47 \times 10^{-7}$	$38{,}00 \times 10^{-7}$
IV	$38{,}65 \times 10^{-7}$	$38{,}32 \times 10^{-7}$
Mittel	$38{,}20 \times 10^{-7}$	$38{,}24 \times 10^{-7}$

Schluss.

1. Der wahre Compressibilitätscoefficient χ_v einer Flüssigkeit ist gleich der Summe der Coefficienten der scheinbaren Compressibilität χ_a der Flüssigkeit und der cubischen Compressibilität $\varkappa$ der Piezometerwand, d. h. $\chi_v = \chi_a + \varkappa$.

2. Die Compressibilitätscoefficienten $\varkappa$ der Piezometerwand, je nach der Art des Glases, ändern sich in gewissen Grenzen. Deswegen müssen sie jedesmal selbständig bestimmt werden, wenn es sich um eine genaue Untersuchung handelt.

3. Die Bestimmungen einer scheinbaren Compressibilität χ_a genügen nur dann, wenn die betrachtete Flüssigkeit zur Kategorie der stark compressibeln (z. B. Aether) gehört, und wenn

die Schwankungen der Coefficienten $\varkappa$, dem absoluten Werthe nach, vernachlässigt werden können, da in der That die mittleren Grenzen derselben sich zwischen $\varkappa = 22 \times 10^{-7}$ und $\varkappa = 28 \times 10^{-7}$ befinden, was wir durch folgende Zahlen veranschaulichen wollen.

Tabelle XIX.

Kubische Compressibilität des gewöhnlichen Glases und Bleiglases.

Name	Bleiglas	$\varkappa \cdot 10^7$	Name	Gewöhnliches deutsches Glas	$\varkappa \cdot 10^7$
Wertheim [1])	Baccarat	28,2	Voigt [9]) . . .	Rheinisches . . .	24,6*
Wertheim [2])	Choisi-le-Roi . .	26,0*	Kowalsky [10])	Greiner & Friederichs	25,3*
Grassi [3]) . .	Choisi-le-Roi . .	28,8*			
Everett [4]) . .	Cochran Flint Nr. II	29,3*	De Metz . .	Gundelach. . . .	24,6
			De Metz . .	Greiner & Cie. .	23,1
Everett [4]) . .	Couper Flint Nr. I	24,9*			
Voigt [5]) . . .	Guinand à Paris	27,5*			
Buchanan [6])	Unbekanntes . .	29,2			
Tait [7]) . . .	Unbekanntes . .	27,0			
Amagat [8]) . .	Guilbert Martin	24,3			
De Metz . .	Französisches . .	28,9			
	Mittel	27,4		Mittel	24,4

Name	Gewöhnliches franz. Glas	$\varkappa \cdot 10^7$
Wertheim und Chévandier	Fensterglas von St. Quirin	19,5
	von Cirey	22,0
	von Valéristhal	22,4
Regnault [11])	Unbekanntes	23,7
Grassi [12]) . .	—	22,6
Amagat [13]) .	Guilbert Martin	22,2
	Mittel	22,1

* Die Zahlen, welche mit Asterisken bezeichnet sind, wurden von mir berechnet.

1) Regnault, l. c. p. 434.

2) Wertheim, Mémoire sur l'équilibre des corps solides homogènes. Extrait des Ann. de chim. et de phys. (3) **23.** p. 21. 1848.

3) Grassi, l. c. Piezomètre *A*; berechnet bei der Annahme $\lambda = \mu$

4) Everett, Phil. Trans. **158.** p. 369. 1868.

5) Voigt, Wied. Ann. **15.** p. 510—513. 1882.

6) Buchanan, Beibl. **5.** p. 172. 1881.

7) Tait, Beibl. **14.** p. 707. 1890.

8) Amagat, Journ. de phys. (2) **8.** p. 362—365. 1889.

9) Voigt, l. c.

10) Kowalsky, Wied. Ann. **36.** p. 309—313. 1889.

11) Regnault, l. c. p. 454—461.

12) Grassi, l. c. Piezomètres *B* et *D*.

13) Amagat, l. c. p. 362. 365.

Digitized by Google

4. Eine Vergleichung der Flüssigkeitscompressibilitäten, welche mit verschiedenen Piezometern bestimmt wurden, ist nur dann möglich, wenn man mit dem absolutem Coefficient χ_v und nicht mit dem scheinbaren χ_a rechnet.

5. Die von Jamin gegebene Methode ist gleich der ersten Phase der Regnault'schen, da man mittels derselben den Coefficienten der scheinbaren Compressibilität χ_a bestimmt; sie enthält aber die Angabe des Correctionsrohres $\gamma = \theta'$, welche zur Berechnung des Coefficienten $\varkappa$ (Gleichung V) dienen kann.

6. Man könnte voraussetzen, dass die nach der Jamin'schen Methode erhaltenen Coefficienten χ_a von der Wanddicke des Piezometers abhängig seien. Die Theorie verlangt es nicht, und das Experiment rechtfertigt die Theorie vollständig.

7. Um nach den Methoden von Regnault und Jamin die übereinstimmenden Coefficienten χ_v zu bekommen, erfordert die Theorie, zu dem Jamin'schen Coefficienten χ_a den Coefficienten $\varkappa$ hinzuzufügen, und das Experiment bestätigt diesen Schluss vollkommen.

8. Die Substitution der Bedingungsgleichung $\theta = \theta' - \theta''$ von Regnault durch das Verfahren, welches zur selbständigen Bestimmung des absoluten Coefficienten χ_v führt, ist zu empfehlen.

9. Diese Substitution hat ein besonderes Interesse, wenn es sich um wenig compressible Flüssigkeiten handelt, oder um einen Zusammenhang zwischen der Compressibilität und der Temperatur eines Körpers festzustellen.

10. Alle drei erwähnten Methoden der Bestimmung des Coefficienten χ_v geben dieselben Zahlen; die vorkommenden Differenzen sind meistens so gering, dass sie — einerseits durch die Beobachtungsfehler, anderseits durch die Formunvollkommenheit der Piezometer — erklärt werden.

11. Die neuesten Untersuchungen von Hrn. Amagat und meine eigenen führen zum unumstösslichen Schlusse, dass in den Studien der Compressibilitätserscheinungen die Elasticitätstheorie die Hauptrolle spielt, und dass sie allein alle einschlägigen Fragen zu erklären fähig ist.

12. Die alten Untersuchungen über die Quecksilbercompressibilität stimmen mit den neuesten ziemlich gut überein,

Digitized by Google

wenn man einige nothwendige Correctionen anbringt. Daher berücksichtigte ich bei der Herstellung des Mittelwerthes der gegebenen Daten (vgl. die Tabelle XII) die Zahl der Piezometer, die bei den Experimenten angewendet wurden. Soviel mir bekannt ist, benutzten mehr als ein Piezometer nur Hr. Amagat (sieben) und ich (vier); unsere Vorgänger operirten jeder mit je einem Piezometer. Dieser Mittelwerth von χ_v ist bei 0^0 $\chi_v = 37 . 9 \times 10^{-7}$ und steht sehr nahe meiner Zahl $\chi_v = 37 . 4 \times 10^{-7}$ bei 0^0.

Indem ich meine Arbeit schliesse, halte ich es für eine meiner angenehmsten Pflichten Hrn. Prof. Dr. Th. Schwedoff. in dessen Laboratorium dieselbe ausgeführt wurde, meinen innigsten Dank zu bezeugen.

Odessa, Phys. Labor. der Univ., im Juni 1892.

Digitized by Google

XII. *Die Fortpflanzung der Energie durch den Aether; von G. Helm.*

Die Gleichungen, durch welche Hertz die Maxwell'sche Theorie ausgedrückt hat, lassen sich durch die *Bewegungsgleichungen eines den Raum stetig erfüllenden Mittels* ersetzen, dessen Volumenelemente in engen Grenzen affinveränderlich sind.

Nennt man nämlich u, v, w die Verschiebungscomponenten eines solchen Mittels im Orte x, y, z eines positiven Coordinatensystems, so bestimmen sich die Wirbelcomponenten ξ, η, ζ daselbst durch die Gleichungen

$$(1a)\quad 2\xi = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z},\quad 2\eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x},\quad 2\zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y},$$

sodass

$$(2)\qquad \frac{\partial 2\xi}{\partial x} + \frac{\partial 2\eta}{\partial y} + \frac{\partial 2\zeta}{\partial z} = 0.$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$(1b)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial 2\eta}{\partial z} - \dfrac{\partial 2\zeta}{\partial y} = \Delta u - \dfrac{\partial \sigma}{\partial x}, & \dfrac{\partial 2\zeta}{\partial x} - \dfrac{\partial 2\xi}{\partial z} = \Delta v - \dfrac{\partial \sigma}{\partial y}, \\ \dfrac{\partial 2\xi}{\partial y} - \dfrac{\partial 2\eta}{\partial x} = \Delta w - \dfrac{\partial \sigma}{\partial z}, \end{cases}$$

wo

$$(3)\qquad \sigma = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},$$

die Dilatation des Volumenelementes am Orte xyz, eingeführt wurde, und Δ die Operation $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ anzeigt.

Es bewege sich nun jedes Volumenelement des Mittels nach den Gleichungen

$$(4)\quad \begin{cases} \varkappa \dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \varkappa c^2 \Delta u + \varkappa (C^2 - c^2) \dfrac{\partial \sigma}{\partial x} - k \dfrac{\partial u}{\partial t} + X_0 + X_1, \\ \varkappa \dfrac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \varkappa c^2 \Delta v + \varkappa (C^2 - c^2) \dfrac{\partial \sigma}{\partial y} - k \dfrac{\partial v}{\partial t} + Y_0 + Y_1, \\ \varkappa \dfrac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \varkappa c^2 \Delta w + \varkappa (C^2 - c^2) \dfrac{\partial \sigma}{\partial z} - k \dfrac{\partial w}{\partial t} + Z_0 + Z_1, \end{cases}$$

Digitized by Google

deren letzte Glieder X_0 bis Z_1 Hülfskräfte bezeichnen, über die weiterhin verfügt werden soll, während t die Zeit darstellt, und $\varkappa$, k, C, c Grössen bedeuten, die für alle Elemente, welche dem Volumen eines und desselben homogenen Körpers angehören, gleich gross sind. Bezeichnet man noch $\partial u / \partial t$ mit u' und in entsprechender Weise die übrigen Ableitungen nach der Zeit, so lassen sich die Gleichungen (1a) und (1b) in Verbindung mit (4) schreiben:

$$(5a)\quad \frac{\partial 2\xi}{\partial t} = \frac{\partial w'}{\partial y} - \frac{\partial v'}{\partial z}, \quad \frac{\partial 2\eta}{\partial t} = \frac{\partial u'}{\partial z} - \frac{\partial w'}{\partial x}, \quad \frac{\partial 2\zeta}{\partial t} = \frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial y}.$$

$$(5b)\quad \begin{cases} \varkappa \dfrac{\partial u'}{\partial t} + k u' - \varkappa C^2 \dfrac{\partial \sigma}{\partial x} - X_0 - X_1 = \varkappa c^2 \left(\dfrac{\partial 2\eta}{\partial z} - \dfrac{\partial 2\zeta}{\partial y} \right) \\ \varkappa \dfrac{\partial v'}{\partial t} + k v' - \varkappa C^2 \dfrac{\partial \sigma}{\partial y} - Y_0 - Y_1 = \varkappa c^2 \left(\dfrac{\partial 2\zeta}{\partial x} - \dfrac{\partial 2\xi}{\partial z} \right) \\ \varkappa \dfrac{\partial w'}{\partial t} + k w' - \varkappa C^2 \dfrac{\partial \sigma}{\partial z} - Z_0 - Z_1 = \varkappa c^2 \left(\dfrac{\partial 2\xi}{\partial y} - \dfrac{\partial 2\eta}{\partial x} \right). \end{cases}$$

Wir führen endlich die Hertz'schen Bezeichnungen der electrischen und magnetischen Kräfte und Constanten ein durch die Gleichungen:

$$(6a)\quad \begin{cases} a \cdot 2\xi = A\mu \left(L + \dfrac{\partial \psi}{\partial x} \right), \\ a \cdot 2\eta = A\mu \left(M + \dfrac{\partial \psi}{\partial y} \right), \\ a \cdot 2\zeta = A\mu \left(N + \dfrac{\partial \psi}{\partial z} \right), \end{cases} \qquad (6b)\quad \begin{cases} bc^2 \cdot 2\xi = L + \dfrac{\partial \psi}{\partial x}, \\ bc^2 \cdot 2\eta = M + \dfrac{\partial \psi}{\partial y}, \\ bc^2 \cdot 2\zeta = N + \dfrac{\partial \psi}{\partial z}, \end{cases}$$

$$(6c)\quad au' = X + \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad av' = Y + \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad aw' = Z + \frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

$$(6d)\quad \begin{cases} bu' = A\varepsilon \left(X + \dfrac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \\ bv' = A\varepsilon \left(Y + \dfrac{\partial \varphi}{\partial y} \right), \\ bw' = A\varepsilon \left(Z + \dfrac{\partial \varphi}{\partial z} \right). \end{cases} \qquad (6e)\quad \begin{cases} b \dfrac{k}{\varkappa} u' = 4\pi\lambda A \left(X + \dfrac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \\ b \dfrac{k}{\varkappa} v' = 4\pi\lambda A \left(Y + \dfrac{\partial \varphi}{\partial y} \right), \\ b \dfrac{k}{\varkappa} w' = 4\pi\lambda A \left(Z + \dfrac{\partial \varphi}{\partial z} \right). \end{cases}$$

$$(6f)\quad b \frac{1}{\varkappa} X_0 = 4\pi\lambda A X', \quad b \frac{1}{\varkappa} Y_0 = 4\pi\lambda A Y', \quad b \frac{1}{\varkappa} Z_0 = 4\pi\lambda A Z'.$$

Zu beachten ist nur, dass bei X', Y', Z' der Strich nicht wie sonst in diesem Aufsatze eine Differentiation anzeigt.

Setzt man in die mit dem Factor a multiplicirten Gleichungen (5a) und in die mit b multiplicirten Gleichungen (5b) diese Werthe, so erhält man die Hertz'schen Gleichungen

$$(7)\quad \begin{cases} A\mu \dfrac{\partial L}{\partial t} = \dfrac{\partial Z}{\partial y} - \dfrac{\partial Y}{\partial z}, & A\varepsilon \dfrac{\partial X}{\partial t} + 4\pi\lambda A(X - X') = \dfrac{\partial M}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial y}, \\ A\mu \dfrac{\partial M}{\partial t} = \dfrac{\partial X}{\partial z} - \dfrac{\partial Z}{\partial x}, & A\varepsilon \dfrac{\partial Y}{\partial t} + 4\pi\lambda A(Y - Y') = \dfrac{\partial N}{\partial x} - \dfrac{\partial L}{\partial z}, \\ A\mu \dfrac{\partial N}{\partial t} = \dfrac{\partial Y}{\partial x} - \dfrac{\partial X}{\partial y}, & A\varepsilon \dfrac{\partial Z}{\partial t} + 4\pi\lambda A(Z - Z') = \dfrac{\partial L}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial x}, \end{cases}$$

wenn über die Functionen φ und ψ in folgender Weise verfügt wird:

$$(8)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad A\varepsilon \dfrac{\partial \varphi}{\partial t} + 4\pi\lambda A(\varphi - \varphi_0) - bC^2\sigma = \Phi. \dfrac{b}{a\varkappa} \\ \qquad a X_1 = \dfrac{\partial \Phi}{\partial x}, \; a Y_1 = \dfrac{\partial \Phi}{\partial y}, \; a Z_1 = \dfrac{\partial \Phi}{\partial z}. \end{cases}$$

Dabei bezeichnet φ_0 eine Grösse, die sich innerhalb des von einem homogenen Körper erfüllten Volumens nicht ändert. Mit Hülfe von (2) und (3) folgen aus (6b) und (6c) noch die Beziehungen:

$$(9a)\qquad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = -A\psi.$$

$$(9b)\qquad \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = -A\varphi + a\sigma'.$$

Die Factoren a und b sind miteinander verknüpft durch

$$(10)\qquad \frac{a}{b} = c^2 A\mu = \frac{1}{A\varepsilon},$$

sodass die Wahl des einen willkürlich bleibt und von dem angewendeten Maasssystem abhängt. Auch gilt die Gleichung:

$$(11)\qquad A^2\mu\varepsilon = \frac{1}{c^2}.$$

Ferner sind unsere Constanten k und $\varkappa$ mit den Elektricitätsconstanten λ und ε verbunden durch die Gleichung:

$$(12)\qquad \frac{k}{\varkappa} = \frac{4\pi\lambda}{\varepsilon}.$$

Endlich sei bemerkt, dass aus den Gleichungen (4) durch Differentiation und Addition die Beziehung folgt:

$$(13)\quad \begin{cases} \varkappa\sigma'' = \varkappa C^2 A\sigma - k\sigma' + \dfrac{\partial}{\partial x}(X_0 + X_1) + \dfrac{\partial}{\partial y}(Y_0 + Y_1) \\ \qquad\qquad + \dfrac{\partial}{\partial z}(Z_0 + Z_1) \end{cases}$$

und dass durch (10) und (12) der Werth Φ umgeformt wird in:

$$\Phi = \varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial t} + k(\varphi - \varphi_0) - a \varkappa C^2 \sigma. \tag{8b}$$

Soll die Function φ wie bei Hertz das electrostatische Potential bezeichnen, so ist nach (9b)

$$\sigma' = 0 \tag{14}$$

die Bedingungen dafür, dass die Gleichungen (4) zur Beschreibung derjenigen Erscheinungen ausreichen, die durch die Maxwell'sche Theorie für *ruhende* Körper umfasst werden. In diesem Falle ziehen sich die Bedingungen (8) und (8b) mit (13) zusammen zu

$$\varkappa \frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} + k \Delta \varphi = - a \left(\frac{\partial X_0}{\partial x} + \frac{\partial Y_0}{\partial y} + \frac{\partial Z_0}{\partial z} \right),$$

d. h. zur Continuitätsgleichung der electrischen Strömung

$$\frac{\partial}{\partial x}[k(X - X')] + \frac{\partial}{\partial y}[k(Y - Y')] + \frac{\partial}{\partial z}[k(Z - Z')] = \frac{\partial}{\partial t}(\varkappa \Delta \varphi). \tag{14b}$$

Die vorstehenden Entwickelungen, welche hier nur in den Hauptzügen niedergelegt sind, sodass besonders hinsichtlich der Grenzbedingungen und der physikalischen Bedeutung aller eingeführten Grössen auf die Ausführungen von Hertz[1]) verwiesen werden muss, beweisen, *dass an Stelle der Hertz'schen Gleichungen (7) die Gleichungen (4) treten können*, also die Bewegungsgleichungen eines elastisch festen Körpers, dessen Dichte $\varkappa$ ist, und in dem sich überall, wo nicht äussere Kräfte auf ihn einwirken, Transversal- und Longitudinalwellen mit den Geschwindigkeiten c und C ausbreiten können. Aeussere Kräfte wirken erstens an vereinzelten Stellen ein, nämlich die den electromotorischen Kräften galvanischen, thermischen und chemischen Ursprungs proportionalen $X_0\ Y_0\ Z_0$. Zweitens wirken in allen Volumenelementen die wesentlich vom electrostatischen Potential abhängigen Kräfte $X_1\ Y_1\ Z_1$, denen sich drittens in allen als Leiter bezeichneten Raumgebieten noch reibungsartige Kräfte $-ku', -kv', -kw'$, zugesellen.

Die Gleichungen (4) vereinfachen die Auffassung electrischer und magnetischer Vorgänge nicht unerheblich, indem sie zu-

1) Hertz, Wied. Ann. **40** u. **41**. 1890. Auch „Untersuchungen über die Ausbreitung der electrischen Kraft". p. 208 u. 256. Leipzig 1892,

folge der Gleichungen (6) die als electrische und magnetische Kraft bezeichneten Vectoren bez. durch Geschwindigkeit und Verwindung ersetzen, also durch Begriffe, deren gegenseitige Beziehung der Anschauung verhältnismässig leicht zugänglich ist. Es scheint bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft und Technik nicht belanglos zu sein, dass Versuche solcher mechanischer Vorstellungsweisen der electrischen und magnetischen Erscheinungen, die von der Anschauung leicht verfolgt werden können, durchgearbeitet und allgemein einer Prüfung auf theoretische Zulässigkeit und praktische Brauchbarkeit unterzogen werden.

Es soll hier nicht im Einzelnen die im Uebergang zu den Gleichungen (4) liegende Wendung unserer Vorstellungsweisen über electrische und magnetische Vorgänge entwickelt werden, Ich beschränke mich auf die Gleichungen der electrischen Induction als Beispiel. Die erste der Gleichungen (4) kann unter Rücksicht auf (8) und (8b) geschrieben werden

$$a c^2 \Delta u = a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial t} + a \frac{k}{\varkappa} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{k}{\varkappa} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + a c^2 \frac{\partial \sigma}{\partial x} - \frac{a}{\varkappa} X_0$$

oder nach (6c), (12) und (10)

$$a c^2 \Delta u = \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{4 \pi \lambda}{\varepsilon} X + a c^2 \frac{\partial \sigma}{\partial x} - \frac{4 \pi \lambda}{\varepsilon} X' .$$

Man darf daher, die Integrationen über den ganzen Raum erstreckend, setzen.

$$a u = - \int \frac{1}{c^2 \varepsilon} \cdot \frac{\lambda (X - X')}{r} d\tau - \frac{a}{4\pi} \int \frac{\partial \sigma}{\partial x} \cdot \frac{\partial \tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{c^2} \frac{\partial X}{\partial t} \frac{d\tau}{r}$$

oder

$$(15) \quad -au = +A^2 \int \mu \frac{\lambda (X - X')}{r} d\tau + \frac{A^2}{4\pi} \int \varepsilon \cdot \mu \frac{\partial X}{\partial t} \frac{d\tau}{r} + \frac{a}{4\pi} \int \frac{\partial \sigma}{\partial x} \frac{d\tau}{r}$$

wo r die Entfernung des betrachteten Volumenelementes vom Element $d\tau$ bezeichnet. Die Gleichung (6c) oder

$$(16) \qquad X = - \frac{\partial}{\partial t} (-au) - \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

stellt dann die erste der Inductionsgleichungen dar, was bei den nahen Beziehungen zwischen $-au$ und der Componente F des Maxwell'schen Vectorpotentials nicht ausführlicher erörtert zu werden braucht. Die Maxwell'sche Annahme $\partial F/\partial x + \partial G/\partial y + \partial H/\partial z = 0$ ist nach (3) erfüllt.

Digitized by Google

Hiernach ist nun während eines stationären Stromes das elastisch feste Mittel nicht in einem Bewegungs-, sondern in einem Spannungszustande, bei welchem die Verschiebungen mittels einer Function φ durch Gleichungen bestimmt sind, deren erste lauten

$$-au = A^2 \int \mu \frac{\lambda (X - X')}{r} d\tau + \frac{a}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{\sigma d\tau}{r}, \quad X = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

Die Verwindungen ergeben sich dann nach (1a) und zeigen magnetische Kräfte $L M N$ zufolge der Formeln (6b) an. Jede Veränderung dieser Verwindungen bewirkt nach (5a) Verschiebungsgeschwindigkeiten und daher nach (6c) electrische Inductionskräfte $X Y Z$, während bei unverändertem Verwindungszustande electrische Kräfte nur durch das electrostatische Potential φ bedingt sind.

Die durch die Gleichungen (6) gegebene Umdeutung der electrischen und magnetischen Vectoren in Geschwindigkeits- und Verschiebungsgrössen eines stetig den Raum erfüllenden Mittels ist nicht die einzig mögliche. Wenigstens kann man (abgesehen von den bekannten hydrodynamischen Analogien) für den Fall $k = 0$ die magnetischen Kraftcomponenten $L M N$ mit den Grössen $\xi' \eta' \zeta'$ proportional wählen und die electrischen Kraftcomponenten mit $\Delta u - \partial \sigma / \partial x$, $\Delta v - \partial \sigma / \partial y$, $\Delta w - \partial \sigma / \partial z$. Aber, wenn das raumerfüllende Mittel als elastisch fester Körper vorgestellt werden soll, wie es für seine Verwendung als Lichtäther geboten erscheint, so müssen die Annahmen ausgeschlossen werden, welche Vectoren, die während stationärer Zustände unveränderlich bleiben, als Geschwindigkeitsgrössen deuten.

Ausser den Gleichungen für die Fortpflanzung der Energie, welche den Ausgangspunkt der vorangehenden Erörterungen bildeten, gehört zur Maxwell-Hertz'schen Theorie noch die Angabe des in der Volumeneinheit für Bewegung ponderabler Massen verfügbaren Energievorrathes:

$$(17) \qquad \frac{\varepsilon}{8\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{\mu}{8\pi} (L^2 + M^2 + N^2).$$

Wenn dieser Energievorrath in molaren oder molecularen Formen ponderablen Massen zukommen soll, so muss er dem im Vorangehenden allein ins Auge gefassten elastisch-festen

Digitized by Google

Mittel entzogen werden, was uns wohl nur durch die Annahme reibungsartiger Absorption der Energie mechanisch verständlich wird. Diese Absorption kann der Gleichung (4) zufolge nur von Kräften herrühren, deren X-Componenten den Betrag ergeben

$$-ku' + X_0 + X_1,$$

das ist nach (8) und (8b)

$$-ku' + X_0 + \frac{\varkappa}{a}\frac{\partial q'}{\partial x} + \frac{k}{a}\frac{\partial q}{\partial x} - \varkappa C^2 \frac{\partial \sigma}{\partial x}$$

oder

$$-\frac{k}{a}\cdot(X - X') + \frac{\varkappa}{a}\frac{\partial q'}{\partial x} - \varkappa C^2 \frac{\partial \sigma}{\partial x}. \tag{18}$$

Es liegt nahe, diese absorbirenden Kräfte der Wechselwirkung zwischen den ponderablen Molecülen und dem elastisch-festen Mittel zuzuschreiben. Dies führt zu der gewohnten Vorstellungsweise, nach welcher die Molecüle als Kerne in den Aether eingesprengt sind, welche die sie treffende Energie theilweise absorbiren. In den dielectrischen Körpern sind diese Kerne so vereinzelt, dass zwischen ihnen die Energiefortpflanzung im elastisch-festen Mittel ungestört stattfinden kann. Die Störung der Energiefortpflanzung in den Leitern könnte man der thermischen Molecularbewegung zuschreiben, indem man sich durch die letztere die Molecüle in so weiten Grenzen bewegt denkt, dass in kurzen Fristen alle Volumentheile wiederholt in den absorbirenden Zustand gerathen.

Um den Werth der in Energie ponderabler Massen umgeformten Aetherenergie auf Grund der hier entwickelten Anschauungen herleiten zu können, steht noch eine Annahme über die Beweglichkeit offen, die man der Substanz, aus der jene Kerne, die ponderablen Molecüle, bestehen, zuzuschreiben hat. Die Anhaltepunkte, welche die Electrik dafür bietet, dürften folgende sein:

Schon um die freie Beweglichkeit der ponderablen Theile durch den festen Aether hindurch zu sichern, ist es zweckmässig die Substanz der Kerne als eine Art zweiten Aggregatzustand des Stoffes anzusehen, der nach den Gleichungen (4) die Energie fortpflanzt. Ein ponderables Molecül bewegen, heisst dann den Zustand des Aethers bewegen, den es erzeugt, oder vielmehr, der es characterisirt, in dem es einzig besteht.

Digitized by Google

Das ist die Hypothese, die ich 1881[1]) entwickelt habe. Sie gestattet sogleich, die Electrik für *bewegte* ponderable Körper zu entwickeln; sie sagt ja wesentlich dasselbe aus, was Hertz zur Grundlage seiner Gleichungen für bewegte Körper macht, nämlich dass die Bewegung der Körper die Kraftlinien mit ihnen fortführt.

Dieselbe Hypothese macht aber auch verständlich, dass kinetische Energie ponderabler Massen als Aequivalent für den absorbirten Energievorrath auftritt. Denn die im Zeitelement dt mit der Geschwindigkeit $x' y' z'$ stattfindende Verschiebung des Aetherzustandes, den wir Molecül nennen, hat Uebergang einer mit jener Geschwindigkeit proportionalen Aethermenge aus dem elastisch festen Gebiete in das Gebiet des Molecüls zur Folge, aber bei gleichförmiger Verschiebung auch einen ebenso grossen Uebergang aus dem letzteren in das erstere Gebiet. In den Zeitelementen, in denen sich $x' y' z'$ ändern, ist die Gleichheit gestört.

Während eines stationären Stromes herrscht nach der hier vorgetragenen Theorie überall im festen Aether ein Spannungszustand. Die während des Stromes nicht-umkehrbar entwickelte Wärme würde also keine mechanische Erklärung finden, wenn nicht jener Spannungszustand von einem Bewegungszustande in einem andern Mittel begleitet ist. Es scheint daher zweckmässig, sich die Substanz der ponderablen Molecüle als flüssigen Aether vorzustellen, wie ich das a. a. O. gethan habe. (Während ich aber 1881 den Inhalt der Gleichung (4) so zu zerlegen versuchte, dass der feste Aether die Erscheinungen der Dielectrica, der flüssige die der Leiter erklärte, gestaltet sich die Theorie durch Benutzung der Gleichungen (4) für beide Fälle einfacher und umgeht gewisse Mängel des älteren Verfahrens.) Inzwischen dürfte ja, besonders durch Poincaré's Ausführungen, die Annahme zweier raumerfüllenden Mittel an Fremdartigkeit viel verloren haben.

Stellt man sich also den Inhalt der Molecüle als verflüssigten Aether vor, der ausser durch innere Druckunterschiede noch durch eine äussere Kraft beschleunigt wird, deren Grösse nach dem Wechselwirkungsgesetze durch den zu (18

1) Helm, Wied. Ann. **14.** p. 149. 1881.

Digitized by Google

entgegengesetzten Werth gegeben ist, so gelangt man auch zu einer mechanischen Bedeutung der Function φ. Es erweist sich $k\varphi / a$ als Druck im Gleichgewichtszustande, oder die zwischen festem und flüssigem Aether bestehende Wechselwirkung $X_1\ Y_1\ Z_1$ ist die Ursache, dass Druckdifferenzen aufrecht erhalten bleiben.

Die electrische Kraft $X\,Y\,Z$ ist also nach (6 c) Resultirende zweier Wirkungen; einer kinetischen im festen Aether, die durch $a\,u', a\,v', a\,w'$ gemessen wird, und einer potentiellen, einer Ansammlung von Druckdifferenz in den flüssigen Kernen.

Die magnetische Kraft $L\,M\,N$ wird nach (6 b) aus den Verwindungen $\xi\,\eta\,\zeta$ im festen Aether und den unzerstörbaren Wirbeln in permanent magnetischen Molecülen gebildet, die das Drillungspotential ψ verursachen.

Was nun schliesslich den Energiebetrag (17) anlangt, so ist ja hiernach seine Herleitung aus der Aethermechanik nicht unmöglich, aber sie nöthigt zu Annahmen, deren Durchführung erst gerechtfertigt scheint, wenn sich zeigen lässt, dass auch die ausser den electrischen und magnetischen bekannten Formen der Energie nach denselben Grundsätzen herzuleiten sind. Bis dahin hat die unmittelbare Festsetzung des Werthes (17) und der Nachweis seiner mechanischen Möglichkeit die Einfachheit für sich.

Dagegen erscheint die Einführung der Gleichungen (4) und der durch sie ausgesagten Kinematik des elastisch festen Körpers als eine Vereinfachung unserer Anschauungen über electrische und magnetische Vorgänge.

Dresden, October 1892.

XIII. *Zu Herrn Winkelmann's Abhandlung: „Ueber die Verwendung und Wirkungsweise des Telephons bei electrischen Nullmethoden“*[1]*; von E. Cohn.*

Unter vorstehender Ueberschrift hat Herr Winkelmann eine Abhandlung veröffentlicht, deren Abschnitte I und II eine Kritik eines Aufsatzes von mir „Ueber die Gordon-Winkelmann'sche Methode zur Messung von Dielectricitätsconstanten“[2] enthalten.

Auf den Inhalt des Abschnittes II habe ich das folgende zu erwidern: Winkelmann hatte früher erklärt, dass das Verstummen des Telephons, auf welchem die Messung beruht, durch die Gleichheit zweier Capacitäten

$$c_1 = c_2$$

bedingt sei.[3])

Demgegenüber stellte ich fest, dass die betreffende Gleichung lautet:

$$\text{(A)} \qquad \frac{c_1}{c_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

und dass hierin bei Winkelmann's Anordnung die Grössen γ schlecht definirt und Veränderungen unterworfen sind, die dem Beobachter entgehen können, — während sie bei der von mir empfohlenen Gordon'schen Anordnung gut definirt und unveränderlich sind.

In seinem jetzigen Aufsatz erklärt nun Winkelmann meine Bedingung *A* für falsch.

Aus seinen Ausführungen kann man die Bemerkung entnehmen, dass ich die Capacität des Telephons nicht berücksichtigt habe, — wenn auch Winkelmann selbst diesen Ausdruck nicht gebraucht. Diese Bemerkung ist richtig. Sie hat

1) Winkelmann, Wied. Ann. **46.** p. 666. 1892.

2) Cohn, Wied. Ann. **46.** p. 135. 1892.

3) Winkelmann, Wied. Ann. **38.** p. 163. 1889. „Der Ton wird ein Minimum, wenn beide Platten *P* eine gleich starke Einwirkung von *Q* aus erfahren“.

Digitized by Google

aber nicht die von Winkelmann ihr beigelegte Bedeutung; denn die Einführung der Telephoncapacität ändert in Wahrheit nichts irgendwie wesentliches am Resultat. Wenn Winkelmann zu einem anderen Ergebniss kommt, so ist das lediglich die Folge rechnerischer Irrthümer.

Zum Beweis wird das folgende genügen: Vorausgesetzt werde, dass zwischen dem Telephon und den Platten messbare Influenz nicht stattfinde, und dass das Telephon nebst Zuleitungen symmetrisch sei. Wenn man dann die Capacität des Telephons mit c_3, seine Ladung mit e_3 bezeichnet und im übrigen die früheren Benennungen[1]) beibehält, so gelten folgende Gleichungen:

$$(1) \qquad \begin{cases} e_1 = c_1 (U - V) + \gamma_1 (U - V_0) \\ e_2 = c_2 (U - V) + \gamma_2 (U - V_0) \end{cases}$$

$$(4) \qquad e_1 - e_2 = \text{const.}$$

$$(\alpha) \qquad e_3 = c_3 \, . \, U$$

$$(\beta) \qquad e_1 + e_2 + e_3 = \text{const.}$$

(1) und (4) sind die Gleichungen, welche Winkelmann unter gleichen Nummern seiner Rechnung zu Grunde legt, (4) insbesondere ist die von ihm eingeführte Bedingung für das Schweigen des Telephons. Die Gleichungen (α) und (β) hingegen fehlen bei Winkelmann.

Bei der Auflösung des obigen Gleichungssystems ist zu beachten, dass je nach der experimentellen Anordnung die Gleichungen bestehen müssen entweder a) für willkürliche Aenderungen von V und V_0 oder b) für willkürliche Aenderungen von V und einen festen Werth von V_0; — dass hingegen die Aenderungen von U *nicht* willkürlich vorgeschrieben werden können, sondern durch eben jene Gleichungen bestimmt sind, und aus ihnen eliminirt werden müssen, wenn man die Beziehungen zwischen den c und γ finden will.

So ergibt sich folgende Auflösung der Gleichungen:

1) Cohn und Winkelmann, ll. cc. Wied. Ann. **46**. — Dass die Potentiale des Telephons und der mit ihm verbundenen Platten, für welche das gemeinsame Zeichen U benutzt ist, thatsächlich bis auf verschwindende Beträge übereinstimmen, folgt aus einer einfachen Rechnung, die ich glaube unterdrücken zu dürfen.

1. Sei $c_3 = 0$ gesetzt (mein früherer Ansatz), dann gehen (4), (α), (β) über in:

(γ) $c_1 = \text{const.}$, $c_2 = \text{const.}$ (meine frühere Bedingung)

und es kommt als einzige Forderung:

(A) $$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$ (mein früheres Resultat)

und zwar gleichviel, ob man den Fall a) oder b) vor sich hat.

2. Sei c_3 von Null verschieden (genauerer Ansatz), und lasse man

a) für V und V_0 willkürliche Aenderungen zu, so folgt:

$$c_1 = c_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2.$$

Wir wollen bemerken, dass es auch hier auf die γ ebensowohl ankommt, wie auf die c. Man wird aber diese Anordnung nicht wählen, weil man bei ihr im allgemeinen durch eine Einstellung das Gleichgewicht im Telephon nicht herstellen kann. Auch liegt sie weder bei Winkelmann vor, noch bei Gordon, sofern dessen Versuchsschema mit dem Winkelmann'schen vergleichbar sein soll und von mir verglichen ist.[1]

Hier ist vielmehr

b) nur V willkürlich veränderlich. V_0 dagegen constant. Dann folgt als einzige Bedingung:

(B) $$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\gamma_1 + \frac{1}{2}c_3}{\gamma_2 + \frac{1}{2}c_3}.$$

Alles, was ich aus der Gleichung A geschlossen habe, folgt ebenso aus Gleichung B; nämlich die Nothwendigkeit, dafür zu sorgen, dass die γ, welche in die Messung eingehen, wohldefinirte und unveränderliche Grössen seien, — was sie bei Winkelmann's Anordnung *nicht* sind.

Es tritt nur noch der Einfluss der Telephon-Capacität c_3 hinzu. Man könnte ihn in gleicher Weise, wie den der γ, constant und damit unschädlich machen, indem man auch das Telephon in eine metallische und mit den Platten a und c (vgl. die Figur ll. cc.) verbundene Hülle brächte. Aber die Gleichung B zeigt, dass man bequemer den Einfluss von c_3 unter jede beliebige vorgeschriebene Grenze drückt, indem man ein für allemal mit genügender Annäherung $c_1 = c_2$ macht.

1) Vgl. Cohn, l. c. p. 137.

Digitized by Google

So bei richtiger Rechnung. Winkelmann verfährt anders: er lässt die Gleichungen (α) und (β) fort, operirt mit den übrigen — (1) und (4), — und behandelt im Resultat U als eine willkürlich vorschreibbare Grösse. So gelangt er dazu, seine Gleichungen (3) und (7) als die Bedingungsgleichungen aufzustellen, die sich nach meinem resp. nach seinem Ansatz für die Coefficienten c und γ ergeben. Da in diesen Gleichungen aber U noch vorkommt, so enthalten sie gar nicht die Lösung der Aufgabe. Alles was von U Winkelmann im Abschnitt II gegen meinen früheren Aufsatz vorgebracht wird, beruht auf diesen Versehen. —

Gegenüber dem Inhalt des Abschnittes I der Winkelmann'schen Abhandlung, soweit er nicht bereits im Vorstehenden seine Erledigung gefunden hat, wünsche ich an dieser Stelle nur wiederholen [1]) zu dürfen, dass sich die kritischen Bemerkungen meiner früheren Mittheilung gegen die Gefahren (ich acceptire diesen Ausdruck gern an Stelle des früher von mir gewählten) der Winkelmann'schen Methode, aber keineswegs gegen die Winkelmann'schen Beobachtungen richten. Dass diese Gefahren nicht nur theoretisch, sondern thatsächlich bestehen, dafür sprechen meines Erachtens die a. a. O. in der Einleitung von mir mitgetheilten Zahlen eines andern Beobachters. Hr. Winkelmann führt aus, dass er sie bei seinen eigenen Versuchen vermieden hat; — daran habe ich nie gezweifelt.

Strassburg i. E., 5. October 1892.

1) Cohn, l. c. p. 135.

XVI. *Ueber Lösung von Natrium-Silikaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Constitution; von F. Kohlrausch.*

(Aus den Gött. Nachrichten 1892 p. 461 mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Alkali, Kieselsäure und Wasser zusammen bilden ein Gebiet von ungewöhnlich grosser Mannigfaltigkeit, auf welchem noch vieles aufzuklären ist. Ich gebe einige aus dem electrischen Leitungsvermögen gewonnene Beiträge.

Eingehend untersucht habe ich das einfach gesättigte Salz $Na_2 SiO_3$ oder Na_2O, SiO_2 und eine stark mit Kieselsäure übersättigte Lösung $Na_2O, 3{,}4SiO_2$; ausserdem einige Mischungen beider miteinander und mit Aetznatron.

Die Lösungen des Polysilikates haben merkwürdige Eigenschaften chemischer Nachwirkung: erstens, wenn man eine concentrirte Lösung verdünnt, so vergeht eine lange Zeit, bis die verdünnte Lösung ein chemisches Gleichgewicht gewonnen hat; man kennt meines Wissens solche Fälle noch nicht. Zweitens, setzt man zu der verdünnten Lösung des Polysilikates Natronlauge, so verstreicht auch hier eine, je nach der seit dem Verdünnen verflossenen Zeit verschieden grosse Frist, bis die Stoffe ins Gleichgewicht kommen. Man hat mehrere ähnliche Erscheinungen in der organischen Chemie verfolgt, einige wenige in der unorganischen, aber diese beziehen sich auf zusammengesetztere Vorgänge.

An dem einfach gesättigten Salz ist von Interesse, dass dasselbe in verdünnter Lösung besser leitet, als alle anderen untersuchten Salze in äquivalenter Concentration, während es in concentrirter Lösung zu den schlechtest leitenden Salzen gehört.

Das übersättigte Salze leitet ebenfalls, aber nur in alleräusserst verdünnter Lösung, relativ gut; es sinkt mit wachsender Concentration sehr rasch zu kleinen Werthen. Auffällig ist der grosse Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen verdünnter Lösungen, der alle anderen mir bekannten übertrifft.

Digitized by Google

Für Mischungen von verschiedenem Gehalt an Natron und Kieselsäure fand ich einen Gang, der zu der Annahme führen kann, dass die stärkst übersättigte Verbindung, welche als solche in Lösung existirt, ungefähr mit der Formel Na_2O, $2\,Si\,O_2$ zusammenfällt.

Die bekannte, noch nicht ganz aufgeklärte Depression des Leitvermögens nicht neutral reagirender Lösungen in sehr starker Verdünnung zeigt das einfach gesättigte kieselsaure Natron ebenfalls. Das übersättigte dagegen, obwohl es wie das erstere alkalisch reagirt und das Alkali mit Lakmus und dergleichen zu titriren gestattet, zeigte bis zu den weitesten Verdünnungen (0,0001 gr-Aeq./Liter) die Depression nicht.

---

1. Ich gebe in gewöhnlicher Weise die zu den verschiedenen Concentrationen m beobachteten (theilweise graphisch interpolirten) Leitvermögen k für 18°; Hg 0° als Einheit. m bedeutet den Gehalt eines Liters der Lösung an Grammäquivalenten Na. Weiter folgen die molecularen Leitvermögen k/m. Dann Temperaturcoefficienten Δk für 1° in Theilen von k_{18}, gemessen zwischen 18 und 26°.

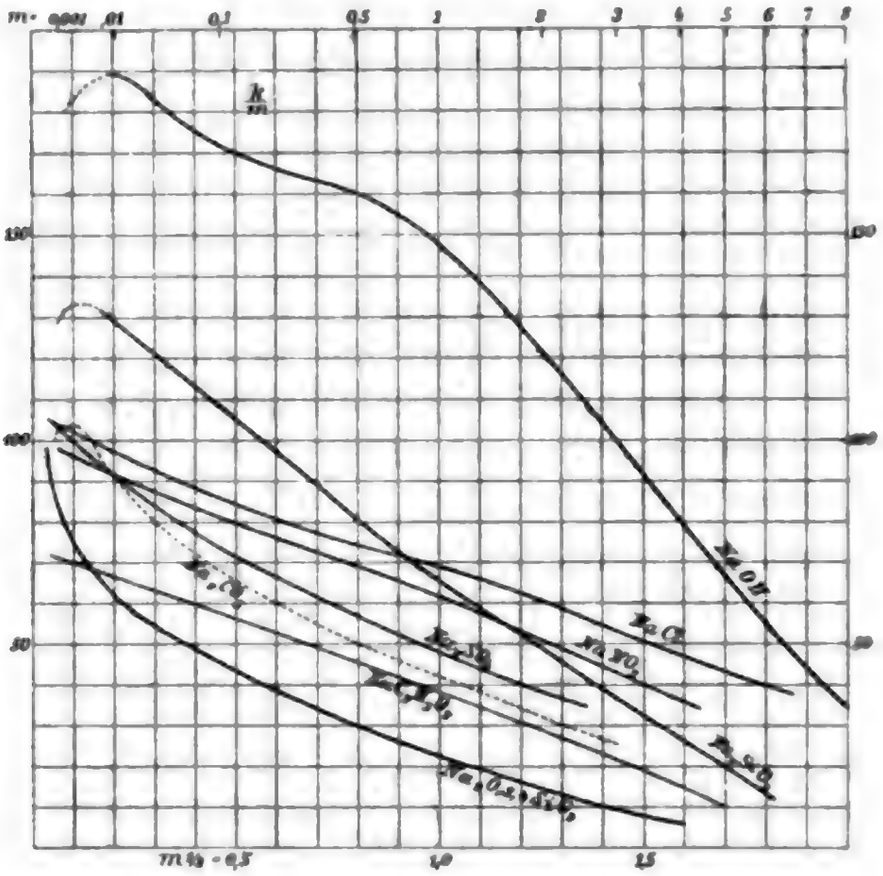
m	Na_2O, SiO_2			$Na_2O, 3{,}4SiO_2$		
	$10^8 k$	$10^7 \frac{k}{m}$	Δk	$10^8 k$	$10^7 \frac{k}{m}$	Δk
0,0001	0,125	125	0,0272	0,097	97	0,0298
0,001	1,34	134	0,0232	0,74	74	0,0298
0,01	12,8	128	0,0214	6,01	60	0,0258
0,1	108	108	0,0220	46,5	46	0,0260
0,5	407	81	0,0236	153	31	0,0278
1	660	66	0,0244	230	23	0,0293
2	960	48	0,0263	298	15	0,0324
3	1050	35	0,0288	295	10	0,0358
4	1010	25	0,0335	250	6	0,042
6	730	12				

Das Leitvermögen k jedes der beiden Körper hat ein Maximum, nämlich bei dem neutralen Salz $1055 \cdot 10^{-8}$ für $m = 3{,}2$, bei dem Polysilikat $300 \cdot 10^{-8}$ für $m = 2{,}5$.

Uebersichtlicher werden die Verhältnisse in dem molecularen Leitvermögen k/m gegeben. Die Figur stellt das letztere dar, wie früher mit der mittleren Nähe der Molecüle $m^{1/3}$ als

Abscisse (Gött. Nachr. 1885, p. 76). Zum Vergleich sind einige andere Natriumsalze mitgezeichnet (vgl. ebd.).

In dieser Darstellung erscheint das moleculare Leitvermögen von Na_2O, SiO_2 (bis auf die anfängliche Depression) mit anfänglich sehr hohen Werthen als eine fast geradlinige Curve, ähnlich, wie für NaCl und $NaC_2H_3O_2$ und viele andere Electrolyte früher von mir gezeigt wurde. Im Gegensatz dazu gibt das übersättigte Salz $Na_2O, 3{,}4SiO_2$ die stärkst gekrümmte Curve, welche für Salze bekannt ist. Die anfäng-



liche Steilheit und die daran sich anschliessende Krümmung übertrifft diejenige für $MgSO_4$ und ähnliche Körper erheblich. Der Ausgangspunkt der Curve liegt ebenfalls recht hoch.

Man wird diese Verhältnisse folgendermaassen zu deuten versucht sein. Von dem neutralen Salz würde man nach Analogie als Ionen wohl Na_2 und SiO_3 anzusehen haben. Für letzteres eine besonders grosse Beweglichkeit anzunehmen liegt kein Wahrscheinlichkeitsgrund vor. Wenn nun trotzdem bis gegen $m = 1$ verdünnte Lösungen besser leiten als alle übrigen Natriumsalze, so kann man vermuthen, dass hier Na_2SiO_3 wie ein Gemisch von NaOH und Polysilikaten wirkt. Aehnliche

Vorstellungen für andere Salze mehrbasischer Säuren im Auge zu behalten habe ich schon früher empfohlen.

In concentrirterer Lösung leitet das Silikat schlecht. In noch höherem Grade gilt letzteres für das Polysilikat: der Ueberschuss von Kieselsäure hindert, theilweise wohl im Zusammenhang mit der ungeheuren mechanischen Zähigkeit der Lösung, die Leitung.

Dass sehr verdünnte Lösungen des Polysilikates wiederum verhältnissmässig gut leiten, kann darauf zurückkommen, dass die gelöste Kieselsäure, die als eine schwache, nach Arrhenius' Theorie wenig dissociirte Säure in stärkerer Lösung wenig leitet, in grosser Verdünnung ein relativ gutes Leitvermögen bekommt, ähnlich wie dies von mir an der Essigsäure und von Ostwald an einer grossen Anzahl schwacher Säuren gezeigt worden ist.

Es mag einstweilen schwierig sein, diese Verhältnisse zu zergliedern, später wird man die Silikate aber vielleicht als besonders lehrreiche Beispiele auf diesem verwickelten Gebiete gebrauchen können.

Temperatureinfluss. Derselbe liess sich in den geschlossenen Gefässen mit Thermometer auch für die verdünntesten Lösungen leicht bestimmen, für welche offene Gefässe, wenn die Lösungen alkalisch reagiren, versagen. Der Temperaturcoefficient Δk sinkt von den stärksten Verdünnungen zunächst zu einem Minimum ab, um dann wieder zu steigen, so wie ich dies an vielen anderen Körpern gefunden hatte. Das Polysilikat hat anfangs ungewöhnlich grosse Werthe.

Ich bemerke noch, dass für alle Lösungen das Leitvermögen mit der Temperatur beschleunigt wächst, bei dem übersättigten Salze sowohl in verdünnter wie in concentrirter Lösung erheblich beschleunigt.

2. *Mischungen von Natron und Kieselsäure in verschiedenem Verhältniss.* Lösungen wurden so miteinander gemischt, dass der Natriumgehalt 0,01 gr-Aeq./Liter betrug. Man fand für den gleichzeitigen Gehalt m' an Aequivalenten $\frac{1}{2}(SiO_2)$ das Leitvermögen k (nach eingetretenem Gleichgewicht; vgl. Nr. 3) und den Temperaturcoefficienten Δk

für	m' =	0	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,034
	$10^9 k$ =	190	155	122	92	69	64	63	61
	Δk =	0,0197	203	218	240	272	266	266	260.

Hier sinkt also das Leitvermögen, wenn man zu Natronlösung allmählich Kieselsäure setzt, zuerst stark bis zu etwa $^3/_8$ des Anfangswerthes bei $2SiO_2$ auf $1Na_2O$, von da ändert es sich nur wenig. Der Temperatureinfluss steigt bis zu etwa $2SiO_2$ und nimmt von da an ein wenig ab. In beiden Beziehungen erfolgt der Durchgang durch den einfach gesättigten Zustand gleichmässig ohne jede Andeutung einer Discontinuität.

Bezüglich der Streitfrage, welche grösste Menge von Kieselsäure in Lösung „mit Natron verbunden existirt", würde man nach Obigem die Verbindung Na_2O, $2SiO_2$ als obere Grenze vermuthen. Denn die über 0,02 hinaus gelöste Kieselsäure verhält sich ziemlich wirkungslos. Die Verhältnisse müssen freilich noch für andere Concentrationen untersucht werden.

3. *Nachwirkungen bei der Mischung von Alkali und Kieselsäure in Lösung.* Bei der Vereinigung einer Lösung von Aetznatron oder Natriumsilikat mit einer solchen von einem Polysilikat, welches mehr als zwei Aequivalente Kieselsäure enthält, stellt sich im allgemeinen nicht sofort ein Gleichgewichtszustand in der neuen Lösung her. Das anfängliche Leitvermögen ist grösser als der Endwerth, welchen die Lösung nach mehr oder weniger langer Zeit erreicht.[1])

Die folgenden Beispiele solcher Nachwirkungen beziehen sich auf eine Lösung 0,068 $(Na_2O, 1{,}9SiO_2)_{1/2}$ gr-Aeq-/Liter, welche durch Zusammengiessen von NaOH mit Na_2O, $3{,}4SiO_2$ hergestellt wurde. Die Temperatur war 17 bis 18°. Möglichst bald nach gründlichem Durchschütteln der Mischung wurde das Leitvermögen k gemessen.

Dann fand man, dass k von einem grossen Anfangswerthe allmählich abnahm, um sich in allen Fällen nahe demselben Endwerthe $k \cdot 10^9 = 415$ anzunähern. Auf den Anfangswerth und die Geschwindigkeit des Verlaufes war nun der der Mischung

1) Ich habe nach ähnlichen Erscheinungen bei anderen Körpern öfter vergeblich gesucht, z. B. bei Alkalien einschliesslich Ammoniak mit starken Säuren, aber auch mit Essigsäure oder Borsäure. Kaliwasserglas mit Kalilauge zeigt Nachwirkung.

Digitized by Google

vorausgehende Zustand des zum Aetznatron gebrachten Polysikates von grossem Einfluss.

Wenn man nämlich in die vorher gebildete verdünnte Lösung von 0,03 NaOH das Polysilikat in Gestalt einer concentrirten Lösung von 3,7 $(Na_2O, 3{,}4\,SiO_2)_{1/2}$ brachte, oder auch, wenn der letztere Körper kurz zuvor auf 0,04 verdünnt und nun plötzlich mit der (Normal-)Natronlösung versehen wurde, so sank der anfängliche Ueberschuss des Leitvermögens über den Endwerth rasch ab und war nach 5 Min. schon fast unmerklich geworden.

Hatte die obige verdünnte Lösung 0,04 des Polysilikates vor der Zufügung des Aetznatrons längere Zeit gestanden, so dauerte die Nachwirkung länger und es währte unter Umständen über 3 Stunden, bis der Endwerth erreicht wurde.

Man könnte argwöhnen, dass bei den Nachwirkungen Kohlensäure mitwirke. Ich will daher bemerken, erstens dass zur Verdünnung kohlensäurefreies Wasser genommen wurde, zweitens dass die Lösungen immer mit Ausnahme der zum Mischen nöthigen kurzen Zeit unter dichtem Verschluss gegen die Luft standen und immer ganz klar blieben.

Die Tabelle gibt den zur Zeit t seit der Mischung beobachteten mit 10^9 multiplicirten Ueberschuss $\varkappa$ des Leitvermögens über den Endwerth. Die Ueberschriften geben die von dem Verdünnen der Polysilikatlösung bis zum Mischen mit NaOH verflossene Zeit. Die erste Reihe ohne Ueberschrift bezieht sich auf den Fall, dass letzterer Körper concentrirt zu der vorher verdünnten Natronlösung gebracht wurde.

t		1 min.	27 min.	60 min.	280 min.	500 min.	1100 min.
Min.	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$
0,5	89	46	50	52	82	102	131
1	48	24	32	37	67	91	121
1,5	22	13	21	27	59	84	114
2	11	7,2	16	22	55	80	110
3	2,7	2,4	9,6	16	48	76	106
4	1,2	1,1	6,2	13	46	73	103
7			3,0	8,3	40	67	97
10			1,3	5,5	34	61	92
20				1,8	21	44	75
30				0,8	12	30	59
50					4,0	12	32
100						1,4	6,2
150							2,0

Versucht man die allmähliche Zersetzung des Polysilikates durch das Alkali, welche sich in den Aenderungen des Leitvermögens ausdrückt, in einer Formel darzustellen, so fügen sich die beiden ersten Reihen der einfachen Exponentialform mit einer den Verhältnissen genügenden Genauigkeit. Die erste Reihe nach dem Einbringen der concentrirten Polysilikatlösung wird dargestellt durch

$$\varkappa = 175 \,.\, e^{-1{,}33\,t}$$

oder

$$-\frac{d\varkappa}{dt} = 1{,}33 \,.\, \varkappa;$$

die zweite, welche nach dem Hinzufügen von Aetznatron zu der vor 1 Min. verdünnten Polysilikatlösung entstand, durch

$$\varkappa = 81 \,.\, e^{-1{,}20\,t}$$

oder

$$-\frac{d\varkappa}{dt} = 1{,}20 \,.\, \varkappa.$$

Dies stimmt also mit der Annahme, dass der jeweilige Abstand des Zustandes der Lösung von dem Endzustande mit einer Geschwindigkeit verschwindet, welche in jedem Augenblicke diesem Abstande selbst proportional ist, und dass die Aenderung des Zustandes durch die Aenderung des Leitvermögens gemessen wird.

Je längere Zeit aber seit der Verdünnung der Polysilikatlösung bis zur Mischung mit NaOH verflossen ist, desto weniger genügt die Exponentialfunction. Das Leitvermögen ändert sich in späteren Zeiten relativ zu langsam. Ja, die Curven für das Alter von 280 bis 1100 Min. zeigen in steigendem Maasse eine ganz geänderte Form. Zuerst fallen sie steil und stark gekrümmt ab, daran schliesst sich ein schwächer gekrümmter, bei 1100 Min von etwa $t = 7$ bis $t = 30$ Min. fast geradliniger Theil an und erst gegen den Schluss wieder eine Curve mit asymptotischem Abfall gegen den Endzustand.

Schlüsse werden hieraus vorläufig schwer gezogen werden können. Vielleicht hat man hier mehrere gleichzeitig verlaufende Vorgänge, die einerseits mit dem Alkali, andererseits mit dem Wasser zusammenhängen mögen. Man muss aber auch beachten, dass das Leitvermögen nach § 2 nicht immer einen eindeutigen Aufschluss über Alkali und Kieselsäure in Lösung

Digitized by Google

zu geben braucht: die Zufuhr von SiO_2 über einen gewissen Gehalt hinaus änderte das Leitvermögen dort kaum noch.

Die allmähliche Zersetzung des Polysilikates durch Alkali reiht sich an die schon früher studirten[1]), theilweise verwandten, langsam verlaufenden Vorgänge, wie die Reduction übermangansaurer Salze oder die Oxydation von Eisenoxydulsalzen, die Katalyse von Estern, die Zersetzung von Acetamid durch Säuren, die Verseifung, die Inversion des Rohrzuckers in Lösungen.

Zweitens aber ergibt sich aus den Beobachtungen noch eine andere Nachwirkung, welche in der Literatur meines Wissens einen nahe verwandten Vorgang nicht findet. Es zeigt sich aus der Tabelle zweifellos, dass die Verdünnung der Lösung des Polysilikates auf dessen Constitution eine Wirkung hat, welche Zeit beansprucht, dass der Gleichgewichtszustand der Theile in der verdünnten Lösung sich erst nach langer Frist herstellt. Je länger die Lösung bestanden hat, desto hartnäckiger widersetzt sie sich nach einem Zusatz von Aetznatron dem zwischen Natrium und Kieselsäure herzustellenden Gleichgewichtszustand. Also hatte die Lösung selbst je nach ihrem Alter einen verschiedenen Zustand, und zwar zeigen 500 und 1100 Min. noch einen erheblichen Unterschied.

Leider ist die so constatirte Veränderlichkeit der verdünnten Polysilikatlösung mit der Zeit nicht oder doch nur sehr unvollkommen durch deren Leitvermögen selbst nachzuweisen. In den ersten fünf Minuten nach der Verdünnung nahm das Leitvermögen allerdings deutlich zu, aber doch nur um etwa 1 Proc.; von da an zeigte sich keine Aenderung weiter.

Ein Widerspruch liegt hierin jedoch nicht, denn stark mit Kieselsäure übersättigte verdünnte Lösungen ändern nach Nr. 2 auch bei weiterem Zusatz von SiO_2 ihr Leitvermögen kaum noch. In derjenigen Gegend der Mischungsverhältnisse, in welcher diese Beschränkung wegfällt, kann man andererseits die Probe nicht machen, weil die Grenze (2 Aeq. SiO_2),

1) Von Berthelot, Harcourt und Esson, van't Hoff, Hood, Ostwald, Warder, Wilhelmy; vgl. Ostwald, Allg. Chemie.

Digitized by Google

unterhalb deren die Kieselsäure noch das Leitvermögen ändert, nahe mit derjenigen zusammenfällt, unter welcher die Nachwirkungen ausbleiben. Fügte man z. B. der Lösung von 1,9 Aeq. SiO_2, auf welche sich die Tabelle bezieht, nach Herstellung des Gleichgewichtszustandes weiteres Natron hinzu, so stellte sich sofort ein neues, constantes Leitvermögen her.

Strassburg, Juli 1892.

XV. *Ueber das Verhalten des polarisirten Lichtes bei der Beugung; von G. Quincke.*

Hr. H. E. J. G. du Bois[1]) veröffentlicht in dem Aufsatze „Reflexion und Transmission des Lichtes durch gewisse äolotrope Gebilde“ Versuche über den Durchgang des polarisirten Lichtes durch blanke Silberdrahtgitter, Platinschichtgitter, Glasgitter und über die Reflexion des polarisirten Lichtes an Metallgittern.

Ich erlaube mir darauf hinzuweisen, dass ich eine grosse Reihe ähnlicher Versuche in meinen optischen Experimentaluntersuchungen (Pogg. Ann. 149. p. 273—324. 1873) und in den Göttinger Nachrichten p. 22—32. 1873 beschrieben habe.

Ferner hat Hr. K. Exner[2]) in zwei Abhandlungen über „die polarisirende Wirkung der Lichtbeugung“ ähnliche Versuche über den Durchgang von linear polarisirtem Licht durch Glasgitter veröffentlicht, und eine Uebersicht der früheren Arbeiten auf diesem Gebiete gegeben. Er findet im allgemeinen das Stokes'sche Cosinusgesetz in Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen der verschiedenen Beobachter. Mir selbst wird darin der Vorwurf gemacht, ich hätte auf das falsche Licht, welches von Beugungsspectren verschiedener Provenienz herrührte, und welches dem Lichte des beobachteten Spectrums beigemengt gewesen wäre, keine Rücksicht genommen.

Das Letztere ist nicht richtig, da ich den Einfluss dieses falschen Lichtes sehr wohl gekannt habe und meine Messungen an Drahtgittern im durchgehenden Lichte, und an Furchen- oder Hügelgittern aus Glas, Metall und Silbercollodium im reflectirten Lichte von dieser Fehlerquelle frei waren. Meine Mittheilung in den Göttinger Nachrichten, welche eine Ueber-

1) H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. **46.** p. 542. 1892. (Habilitationsschrift).

2) K. Exner, Wien. Sitzungsber. Mathem.-naturw. Classe. **99.** Abth. II (10. 7. 1890); **101.** Abth. II (11. 2. 1892) p. 8.

sicht der Resultate meiner sämmtlichen Versuche enthält. scheint Hr. K. Exner nicht gekannt zu haben.

Meine zahlreichen Versuche über das Verhalten des polarisirten Lichtes, welches an Beugungsgittern reflectirt worden ist, habe ich im Einzelnen bisher nicht veröffentlicht, da die Resultate sehr complicirt sind. Aber die Gesammtheit meiner Versuche über die Beugung des linear polarisirten Lichtes, im durchgehenden und reflectirten Lichte, zeigt, dass das gebeugte Licht im allgemeinen elliptisch polarisirt ist; dass das Amplitudenverhältniss und der Phasenunterschied der Componenten, $\parallel$ und $\perp$ zur Beugungsebene polarisirt, mit Form, Abstand und Substanz der Gitterstäbe sich ändert; mit wachsender Wellenlänge und mit wachsendem Beugungswinkel zu- und abnimmt und dass dieser periodische Wechsel sich mehrfach wiederholen kann.

Im allgemeinen habe ich meine Versuche weder mit dem Stokes'schen Cosinusgesetze, noch mit den theoretischen Betrachtungen von J. Fröhlich u. a., die nach 1873 veröffentlicht worden sind, in Uebereinstimmung gefunden.

Heidelberg, den 15. October 1892.

XVI. *Sichtbare Darstellung der aequipotentialen Linien in durchströmten Platten; Erklärung des Hall'schen Phänomens;* von E. Lommel.

Vorläufige Notiz.

Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass die zu den Stromlinien in einer Platte senkrechten Aequipotentiallinien zugleich die zu der Strömung gehörigen magnetischen Kraftlinien sind. Streut man Eisenfeilspäne auf die Platte, so ordnen sich dieselben bei genügender Stromstärke zu einem schönen Bilde der Aequipotentiallinien.

Bringt man die Platte in ein Magnetfeld, so ändern diese Magnetkraftlinien ihre Lage, und damit auch die zu ihnen nothwendig orthogonal bleibenden Stromlinien. Darin liegt die einfache Erklärung des Hall'schen Phänomens.

München, 6. Nov. 1892.

Digitized by Google

Jahrg. 11. Nr. 6.

Verhandlungen

der

Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Sitzung vom 21. October 1892.

Vorsitzender: Hr. A. Kundt.

Hr. **W. Jäger** berichtete auf Grund von gemeinsam mit Hrn. **D. Kreichgauer** angestellten Versuchen

Ueber den Temperaturcoefficienten des Quecksilbers.

Hr. **L. Arons** sprach dann

Ueber einen Quecksilberlichtbogen.

Mit Versuchen über die Gasentladung beschäftigt, fand ich eine ausserordentlich einfache Methode, einen intensiv leuchtenden, lang andauernden Lichtbogen zwischen Quecksilberelectroden herzustellen, welcher nur verhältnissmässig geringe electromotorische Kräfte zu seiner Unterhaltung erfordert und keine der lästigen Eigenschaften von Lichtbögen zwischen Metallelectroden besitzt.

In den meisten Fällen bediente ich mich zur Herstellung desselben einfacher Π-förmiger Glasröhren von 2 cm Durchmesser und ca. 6 cm Schenkellänge; die Schenkel waren unten geschlossen und mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen. An der Biegung war nach oben ein engeres Gasrohr (ca. 0,5 cm. Durchmesser angesetzt, welches die Form der bei Gasentwickelungsapparaten üblichen Sicherheitsröhren hatte und in ein T-Stück auslief. Durch letzteres konnte der kleine Apparat einerseits mit der Quecksilberluftpumpe, andererseits mit Gasentwickelungsapparaten, Manometer etc. in Verbindung gesetzt werden. Das Quecksilber wurde in die Schenkel bis nahe an die Biegung eingefüllt, sodass ein Zwischenraum von 3—4 cm zwischen den Kuppen blieb; nachdem der Apparat bis zu dem gewünschten Drucke ausgepumpt war, wurde auch das U-förmige Stück des „Sicherheitsrohres“ mit Hg gefüllt, sodass ein kleines Manometer entstand, welches eventuelle Druckänderungen im Innern des Apparates anzeigte.

Digitized by Google

Die Zuleitung des Stromes geschieht durch die erwähnten Platindrähte; da es sich um Ströme bis zu mehr als 10 Amp. handelte, mussten die Einschmelzstellen gegen eine zu starke Erwärmung durch den Strom geschützt werden. Zu dem Zwecke standen die Schenkel des Apparates in Gläsern mit Quecksilber, in welches die von der Stromquelle kommenden Drähte tauchten. Die demonstrirten Apparate waren von der Pumpe abgeschmolzen; ausserdem waren die das äussere Hg enthaltenden Gläser um die unteren Enden der Schenkel herum geschmolzen und mit kurzen Stutzen von geringem Querschnitt versehen, durch welche die Zuleitungsdrähte von der Stromquelle führten. Der so entstandene kleine Apparat (Lampe) war auf einem Holzfusse aufrecht stehend montirt.

Der Lichtbogen kommt zu Stande, wenn man den Apparat mit einer entsprechenden Stromquelle, z. B. einer Batterie von 30 Accumulatoren verbindet, durch Neigen oder Schütteln für einen Augenblick metallischen Contact zwischen dem Hg in den beiden Schenkeln herstellt und den Apparat sodann in verticaler Stellung fixirt.

Da ich in anderem Zusammenhange auf die Erscheinungen zurückkommen muss, gebe ich im Folgenden nur eine kurze Uebersicht der wichtigsten Eigenschaften. Meine Versuche wurden theils mit verschieden starken Accumulatorenbatterien, theils mit dem Strome der städtischen Electricitätswerke (105—110 Volt Spannung) angestellt; in den Stromkreis war stets ein Regulirwiderstand eingeschaltet.

Die folgende kleine Tabelle gibt eine Versuchsreihe, bei welcher der Druck nur Bruchtheile eines Millimeters beträgt. Die erste Zeile enthält die Stromstärken, die zweite die Spannungen an den Hg-Electroden:

Amp.	11	9	7	5,5	3	2	1,4	0,8	0,5
Volt	17,5	17	16,5	16	15,8	14	20	28	40

Die Stromstärke 1,4 Amp. war nur zu erhalten, nachdem durch vorhergehende stärkere Ströme eine grössere Menge Hg-Dampf entwickelt, der Druck um einige Millimeter gesteigert war; die schwächeren Ströme dauern nicht an, die Messungen sind unsicher.

Bei allen Stromstärken bis herab zu 1,4 Amp. wird der ganze Querschnitt des Rohres von einem ausserordentlich

Digitized by Google

intensiven gräulich-weissem Lichte erfüllt. Nur in den ersten Secunden besteht über der Kathode, auf welcher ein grüner Lichtfleck herumirrt, ein dunkler Raum; auch dieser wird bald von Licht erfüllt, ohne dass der besonders intensiv leuchtende Fleck auf der Kathode, welcher in beständiger schneller Bewegung bleibt, verschwindet. Bei den geringeren Stromstärken treten bisweilen unregelmässige Schichtungen auf. Besonders bemerkenswerth sind folgende Eigenthümlichkeiten: Trotz des continuirlichen Eindruckes der Lichterscheinung ist die Entladung stets discontinuirlich; die Discontinuität wird leicht durch das Telephon erkannt, welches nebst einem Condensator von grosser Capacität neben den Apparat geschaltet ist. Mit der Discontinuität hängt es zusammen, dass trotz der gemessenen niedrigen Spannung an den Electroden eine fast dreimal so grosse electromotorische Kraft zur Herstellung des Bogens erforderlich ist; 50 Volt. reichen eben dazu hin. Im Gegensatze zu dem gewöhnlichen Kohlenbogen ist die Kathode durchgehends heisser als die Anode; doch hat schon Stenger gezeigt, dass mit abnehmendem Drucke die Temperaturdiffernz der Electroden am Kohlenbogen abnimmt.

Die Anwesenheit von Gasen (Luft, Wasserstoff) ändert die Stromintensitäts- und Spannungsverhältnisse nicht erheblich, so erhielt ich bei 5,1 mm *H*-Druck einen Strom von 8,5 Amp. bei 18 Volt. Dagegen ist die Temperatur eine bei weitem höhere, entsprechend dem Umstande, dass der Lichtstrom nicht mehr den ganzen Querschnitt des Rohres füllt; bei dem eben erwähnten Versuche zog sich nur ein besonders stark leuchtendes Band auf der unteren Seite der Biegung zwischen den nächsten Stellen der Hg-Säulen hin. Nach kurzer Zeit wurde das Glassgefäss so heiss, dass es an einer Stelle eingedrückt wurde. Sehr starke Erhitzung zeigten natürlich auch enge Röhren (0,7 cm Durchmesser) unter sonst völlig gleichen Verhältnissen. Ebenfalls durch übermässige Erhitzung gingen Apparate nach wenigen Augenblicken zu Grunde, welche Zn-Amalgam enthielten; ebenso erging es, wenn Aluminiumdrahtstückchen auf dem Hg schwammen. Günstigere Resultate erhielt ich mit Na-Amalgam. Die Entladung war gleichfalls discontinuirlich; dagegen zeigte sich durchgehends die Anode heisser. Mit Leichtigkeit konnte man hier durch Einschalten

Digitized by Google

von grösseren Wiederständen zu schwächeren Strömen herabgehen. Die Electrodenspannung ist durchgehends niedriger, als beim reinen Hg.

Amp.	6	5	2,6	1,6	0,9	0,6
Volt.	10	10	10,5	12	18	20

Die Na-Linien treten im Spectrum am stärksten an der Kathode auf; der Strom von 0,6 Amp. wurde erst dauernd, nachdem an der Anode die Na-Linien verschwunden waren.

Tabelle.

Linienspectrum des Quecksilberlichtbogens.

I. Wellenlänge in Å. E.; II. Bezeichnung der Intensität (1—6); III. u. IV. Dasselbe nach Kayser und Runge.

I	II	III	IV	Bemerkungen.
6234	2	—	—	Treten erst nach einigen Secunden auf; nach Kayser u. Runge sind zu erwarten 6595 u. 5906 (Erste Nebenserie $n = 3$).
6123	3	—	—	
6072	4	—	—	
5889	5	—	—	
5858	5	—	—	
—	—	5819,1	6	
5808	3	5804,3	5	
5792	1	5790,5	1	
5787	4	—	—	
5775	4	—	—	
5771	1	5769,5	1	
5754	3	—	—	
5739	6	—	—	Unsicher; jedenfalls sehr schwach.
5677	4	—	—	
5477	3	—	—	
5461	1	5461,0	1	
5446	3	—	—	
5431	3	—	—	
5366	4	5365,3	6	Bei längerem Brennen färbt sich der Untergrund matt grün; möglicherweise finden sich hier noch viel mehr Linien.
5355	3	—	—	
5316	4	—	—	
5122	4	—	—	
5103	5	—	—	
5047	4	—	—	
5027	4	—	—	
4961	5	4959,7	5	
4916	1	4916,4	3	
4370	5	—	—	
4359	1	4358,6	1	
4347	3	4347,6	2	
4338	4	4339,5	4	
4074	3	4078,1	2	
4043	2	4046,8	3	

Genauer untersuchte ich das Spectrum des Hg-Lichtbogens, welches ein Linienspectrum von ausserordentlicher Stärke der Linien ist. Die Schwingungsenergie der characteristischen Wellenlängen muss also bei dem blendenden Glanze des Bogens eine enorme sein. Mittels eines RUTHERFORD'schen Gitters erhielt ich im Spectrum erster Ordnung ausser den von KAYSER und RUNGE erhaltenen Linien eine grosse Anzahl solcher im Grün und Orange. In der Tabelle gebe ich das Resultat meiner Messungen in ÅNGSTRÖM'schen Einheiten. Eine Linie geringster Intensität, welche KAYSER und RUNGE als unscharf bezeichnen, habe ich nicht beobachtet; dagegen ausser den von ihnen im sichtbaren Spectrum festgelegten 13 Linien noch 20 weitere gemessen.[1])

Es ist anzunehmen, dass die Reinheit des Spectrums hier allein von der Reinheit des Metalles abhängt, da fremde Gase ausgeschlossen sind, und das Glas nur eine geringe Erwärmung erfahrt. Uebrigens konnte man letztere noch vermindern, indem man den ganzen Apparat in ein grosses Glasgefäss mit Wasser setzte. Unter diesen Umständen lasse ich die Lampe mit 9 bis 10 Amp. stundenlang brennen. Ich versuchte über die Temperatur im Inneren des Bogens durch ein Thermometer Kunde zu erhalten, welches durch ein besonderes Ansatzrohr in den Bogen gebracht werden konnte. Trotzdem die Kugel völlig vom Bogen umspült war, stieg das Thermometer nur langsam, erreichte aber bei einem Strome von 5—6 Amp. nach etwa 3 Minuten eine Temperatur, bei welcher sein Quecksilber zu sieden begann. Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Licht intensiv genug war, um selbst bei sehr starker Vergrösserung das Spectrum objectiv zu zeigen.

1) Bei der Beobachtung mit einem Glasprisma zeigte sich nach längerem Brennen stets noch eine schwächere rothe Linie, deren Wellenlänge etwa 7110 Å. E. ist.

Inhalt

zu den Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Band 45.

Seite

Sitzung vom 8. Januar 1892 595

Sitzung vom 29. Januar 1892.

E. Lampe. Nachruf an L. Kronecker 595

E. Budde. Nachruf an G. B. Airy 601

A. König. Ueber den Helligkeitswerth der Spectralfarben bei verschiedener absoluter Intensität 604

Sitzung vom 12. Februar 1892 608

Sitzung vom 26. Februar 1892.

F. Neesen. Ueber Messung von Verdampfungswärmen 821

M. Thiesen. 1. Ueber vollkommene Diopter 821

2. Ueber die Construction von Dioptern mit gegegebenen Eigenschaften 823

Band 46

Sitzung vom 11. März 1892.

F. M. Stapff. Ueber die Zunahme der Dichte der Erde in ihrem Innern 163

L. Arons. Versuche über electrolytische Polarisation 169

Sitzung vom 25. März 1892.

Mewes. Ueber Emission und Absorption 171

Th. Gross. Ueber die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels durch Electrolyse 171

E. Budde. Ueber Herstellung todter Räume durch blosse Verdunstung, und über die angebliche Capillaritätsspannung von Emulsionsoberflächen 173

Sitzung vom 3. Juni 1892.

Th. Gross. Ueber den Satz von der Entropie 517

W. Wien. Ueber die Messung hoher Temperaturen 521

Sitzung vom 17. Juni 1892.

H. W. Vogel. Ueber die neue Methode der vervielfältigenden Photographie in Naturfarben 521

A. König. Ein neues Spectralphotometer 527

H. E. J. G. du Bois demonstrirt mehrere neuere Constructionen 527

A. Raps demonstrirt ein gemeinsam mit Hrn. A. Rubens construirtes grosses Spectrometer 528

Sitzung vom 8. April 1892.

O. Lummer. 1. Ein neues Spectralphotometer, nach gemeinsam mit Hrn. E. Brodhun ausgeführten Versuchen. Mit Demonstrationen.

2. Einiges zur Abbildung nicht selbstleuchtender Objecte . . 337

Sitzung vom 6. Mai 1892.

Th. Gross. Ueber den Satz von der Entropie 339

Sitzung vom 20. Mai 1892.

F. Neesen. Ueber die Mitnahme von Losscheiben durch rasch umlaufende Axen 346

W. Wien. Ueber die Bewegung der Kraftlinien im electromagnetischen Felde 352

Band 47.

Sitzung vom 21. October 1892.

W. Jäger und D. Kreichgauer. Ueber den Temperaturcoefficienten des Quecksilbers 767

L. Arons. Ueber einen Quecksilberlichtbogen 767

Digitized by Google

Namenregister zum Jahrgang 1892.

A.

Abt, A., Magnetisches Verhalten des Moraviczaer Magnetits 45, 80.
Adler, G., Capacität von Condensatoren 46, 500. — Magnetischer Arbeitswerth des Eisens 46, 503.
Arons, L., und H. Rubens, Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen 45, 381.
Arons, L., Electrolytischer Versuch 45, 383. — Demonstrationsversuch mit electrischen Schwingungen 45, 553.
Auerbach, F., Plasticität und Sprödigkeit 45, 277. — Härtemessung 45, 262.

B.

Bein, W., Ueberführungszahlen in Salzlösungen 46, 29.
Berthold, G., Leidenfrost'sches Phänomen 47, 350.
Birkeland, Kr., Electrische Schwingungen 47, 583.
Bjerknes, V., Resonanzerscheinung und Absorptionsvermögen der Metalle für electrische Wellen 47, 69.
Blasius, Eug., Geometrie der Lage in der Krystallographie 45, 108. — Interferenzerscheinungen in zwei planparallelen Platten 45, 316. — Interferenzerscheinungen in Newton'schen Farbengläsern und Linsencombinationen 45, 385.
du Bois, H. E. J. G., Theorie des Ferromagnetismus 46, 485. — Reflexion und Transmission des Lichtes 46, 542.
du Bois, H. E. J. G., u. H. Rubens, Brechungsgesetz für absorbirende Medien 47, 203.
Braun, F., Bemerkung gegen Hrn. Pellat 45, 185.
Brodmann, C., Reibungscoefficienten von Flüssigkeiten 45, 159.
Budde, E., Integrirende Divisoren und Temperatur 45, 751.

C.

Cantor, M., Capillaritätsconstanten 47, 399. — Accumulator 47, 424.
Cohen, R., Druck und Viscosität von Flüssigkeiten 45, 666.
Cohn, E., Electrodynamik der Leiter 45, 55. — Ausbreitung electrischer Schwingungen im Wasser 45, 370. — Gordon-Winkelmann'sche Methode für Dielectricitätsconstanten 46, 135. — Telephon bei Nullmethoden 47, 752.

D.

Des Coudres, Th., Electromotorische Kräfte zwischen gekrümmten Quecksilberelectroden 46, 292.
Dieterici, C., Lösungswärme und osmotischer Druck 45, 207. 589.
Drude, P., u. W. Nernst, Fluorescenzwirkungen stehender Lichtwellen 45, 460.
Drude, P., Magnetooptische Erscheinungen 46, 353.

E.

Ebert, H., Stromunterbrecher für Accumulatoren 47, 349. s. auch E. Wiedemann.

Digitized by Google

Edelmann, M. Th., Foucault'sches Pendel 45, 187.
Ellinger, H. O. G., Brechungsindex electrischer Strahlen in Wasser 46, 513.
Elster, J., u. H. Geitel, Lichtelectrische Versuche 46, 281. — Wasserfallelectricität 47, 496.
Englisch, Eug., Galvanische Leitungsfähigkeit eines Wismuth-Blei-Amalgams 45, 591.

F.

Fromme, C., Magnetische Experimentaluntersuchungen 45, 798.

G.

Galitzine, B., strahlende Energie 47, 479. — Dichtigkeit gesättigter Dämpfe und Ausdehnung von Flüssigkeiten 47, 466.
Geitel, H., s. Elster.
Gieseler, Eb., Turbine und Drehwaage zu Vorlesungsversuchen. 46, 333.
Glan, P., Phasenänderung des Lichtes durch Reflexion 47, 252.
Goldhammer, D. A., Kerr'sches magnetooptisches Phänomen und magnetische Circularpolarisation 46, 71. — Electrodynamik der Leiter 46, 99. — Dispersion und Absorption des Lichtes nach der electrischen Lichttheorie 47, 93. — Electrische Lichttheorie 47, 265. — Electrische Theorie der magnetooptischen Erscheinungen 47, 345.
Graetz, L., Wärmeleitung der Gase 45, 298.

H.

Hallwachs, W., Brechungsexponenten verdünnter Lösungen 47, 380.
Helm, G., Fortpflanzung der Energie durch den Aether 47, 743.
v. Helmholtz, H., Princip der kleinsten Wirkung in der Electrodynamik 47, 1.
Henrichsen, S., Magnetismus organischer Verbindungen 45, 38.
Hertz, H., Durchgang der Kathodenstrahlen durch dünne Metallschichten 45, 28.
Holborn, L., u. W. Wien, Messung hoher Temperaturen 47, 107.

K.

Kalischer, S., Stromverzweigung in linearen Leitern 46, 113.
Kayser, H., u. C. Runge, Spectra von Kupfer, Silber und Gold 46, 225.
Ketteler, E., Grenzbrechungsexponent für unendlich lange Wellen 46, 572.
Klemenčič, Ignaz, Reflexion von Strahlen electrischer Kraft an Schwefel- und Metallplatten 45, 62. — Selbstinductions-Coefficient einer Drahtrolle 46, 315.
Koch, K. R., u. A. Wüllner, Galvanische Polarisation an kleinen Electroden 45, 475. 759.
Kohlrausch, F., Leitfähigkeit von Lösungen von Natriumsilikaten; Einfluss der Zeit 47, 756.
Koláček, F., Doppelbrechung in inductiver Darstellung 47, 258.
Kreichgauer, D., u. W. Jaeger, Temperaturcoefficient des electrischen Widerstandes von Quecksilber; Quecksilberwiderstände der Reichsanstalt 47, 513.
Krone, H., Farbenphotogramme von Spectren 46, 426.
Kümmell, G., Abscheidung von Niederschlägen an der Grenze von Electrolyten 46, 105.
Kummer, G., Erschütterungsströme 46, 119.
Kurlbaum, F., s. O. Lummer.

L.

Lebedew, P., Abstossende Kraft strahlender Körper 45, 292.
Lehmann, O., Entladungspotentialgefälle 47, 426.
Lenard, Ph., Electricität der Wasserfälle 46, 584. — Phosphoroskop mit Funkenlicht 46, 637.
v. Lepel, F., Oxydation des Stickstoffs durch Funken 46, 319.
Lindeck, St., Manganin 46, 515.
Lohnstein, R., Durchgang schwacher Ströme durch Electrolytzellen 47, 299.

Digitized by Google

Lommel, E., Sichtbare Darstellung der äquipotentialen Linien in durchströmten Platten; Erklärung des Hall'schen Phänomens **47**, 766.
Lorentz, H. A., Brechung des Lichtes durch Metallprismen **46**, 244.
Lummer, O., u. F. Kurlbaum, Bolometrische Untersuchungen **46**, 204.

M.

Melander, G., Ausdehnung der Gase bei niedrigen Drucken **47**, 135.
Melde, F., Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in membranösen Körpern **45**, 568. 729.
de Metz, G., Compressibilität des Quecksilbers **47**, 706.
Meyer, G., Capillarelectrometer **45**, 508.
Meyer, L., Osmotischer Druck **46**, 167.
Miller, A., Elastische Dehnung **45**, 191.
Milthaler, Manganin **46**, 297.
Müller, G., Einfluss der Temperatur auf die Brechung des Lichtes in festen Substanzen **46**, 260.

N.

Negbaur, W., Potentialdifferenzen von Ketten mit trockenen festen Electrolyten **47**, 27.
Nernst, W., u. R. Pauli, Electromotorische Wirksamkeit der Ionen **45**, 353, s. auch Drude.
Nernst, W., Potentialdifferenz verdünnter Lösungen **45**, 360.
Neumann, G., u. F. Streintz, Verhalten des Wasserstoffs zu Blei und anderen Metallen **46**, 431.
Niemöller, F., Diffusionscoefficienten von Flüssigkeiten **47**, 694.

O.

Oberbeck, A., Verhalten allotropen Silbers gegen den electrischen Strom **46**, 265. **47**, 353. — Wheatstone'sche Brückenanordnung **47**, 498.

P.

Passavant, Hermann, Reproduction der Siemens'schen Quecksilbereinheit **46**, 336.
Pauli, R., s. Nernst.
Planck, M., Carnot-Clausius'sches Princip **46**, 162.
Pringsheim, E., Argandlampe für Spectralbeobachtungen **45**, 426. — Kirchhoff'sches Gesetz und Strahlung der Gase **45**, 428.
Pulfrich, Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung des Glases **45**, 609.

Q.

Quincke, G., Verhalten des polarisirten Lichtes bei der Beugung **47**, 765.

R.

Richarz, F., Galvanische Polarisation an kleinen Electroden **47**, 567.
Riecke, F., u. W. Voigt, Piëzoelectrische Constanten des Quarzes und Turmalins **45**, 523.
Röntgen, W. C., Constitution des flüssigen Wassers **45**, 91. — Einfluss des Druckes auf einige physikalische Erscheinungen **45**, 98. — Einfluss der Compressionswärme auf die Bestimmungen der Compressibilität von Flüssigkeiten **45**, 560. — Herstellung reiner Wasser- und Quecksilberoberflächen **46**, 152.
Rubens, H., Dispersion ultrarother Strahlen **45**, 238.
Rubens, H., u. B. W. Snow, Brechung der Strahlen von grosser Wellenlänge in Steinsalz, Sylvin und Fluorit **46**, 529.
Rubens, H., s. auch unter Arons und du Bois.
Runge, C., s. auch Kayser.

S.

Saxén, U., Reciprocität der electrischen Endosmose und Strömungsströme **47**, 46.
Scheel, K., Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur **47**, 440.
Schmidt, K. E. F., Babinet'scher Compensator **45**, 377.
Schmidt, E., Interferenzstreifen in zwei gleich dicken Platten **46**, 1.
Scholz, R., Lösungswärme einiger Salze in Wasser **45**, 193.

Schüz, L., Specifische Wärme von leicht schmelzbaren Legirungen und Amalgamen 46, 177.
Shea, D., Brechung und Dispersion des Lichtes durch Metallprismen 47, 177.
Snow, B. W., Ultrarothes Emissionsspectrum der Alkalien 47, 208; s. auch H. Rubens.
Sommerfeld, A., Electromagnetische Erscheinungen in ruhenden Körpern 46, 139.
Stenger, Fr., Electromotorische Gegenkraft des Lichtbogens 45, 33.
Streintz, Fr., Secundärelement 46, 449, s. auch Neumann.

T.

Toepler, A., Electrische Oscillationen von sehr kurzer Schwingungsdauer 46, 306, 464, 642.
Toepler, M., Aenderung des specifischen Volumens des Schwefels mit der Temperatur 47, 169.
Troje, O., Coefficient der Selbstinduction 47, 501.

U.

Umlauf, K., Doppelbrechung in rotirenden Flüssigkeiten 45, 304.

V.

Voigt, W., Innere Reibung fester Körper, insbesondere der Metalle 47, 671, s. auch Riecke.
VonderMühll, K., Theoretische Vorstellungen von Georg Simon Ohm 47, 163.

W.

Walter, B., Molecularzerfall in Lösungen 45, 189. — Brechungsexponenten des Wassers 46, 423.
Warburg, E., Electrische Kraft an den Electroden und Electrisirung des Gases bei der Glimmentladung 45, 1.
Wesendonck, K., Entladung der Electricität aus Spitzen etc. 47, 175. — Electricitätserregung bei Reibung von Gasen an Metallen 47, 529.
Werner, O., Dielectricitätsconstanten mittels des Differentialinductors 47, 613.
Wiedemann, E., u. H. Ebert, Abstossung paralleler Kathodenstrahlen 46, 158.
Wiedemann, E., Bemerkung zu der Erwiderung des Hrn. Walter 46, 160.
Wien, Willy, Localisirung der Energie 45, 685. — Bewegung der Kraftlinien im electromagnetischen Felde 47, 327; s. auch Holborn.
Wien, Max, Widerstandsmessungen mit Hülfe des Telephons 47, 626.
Wiener, Chr., Zerstreuung des Lichtes durch matte Oberflächen 47, 638. — Die Empfindungseinheit zum Messen der Empfindungsstärke 47, 659.
Winkelmann, A., Wärmeleitung der Gase 46, 323. — Telephon bei electrischen Nullmethoden 46, 666.
Wüllner, A., s. K. R. Koch.

Z.

v. Zakrzevski, J., Specifisches Gewicht und Schmelzwärme des Eises 47, 155.
Zehnder, L., Strahlen electrischer Kraft 47, 77.

Fig. 8.

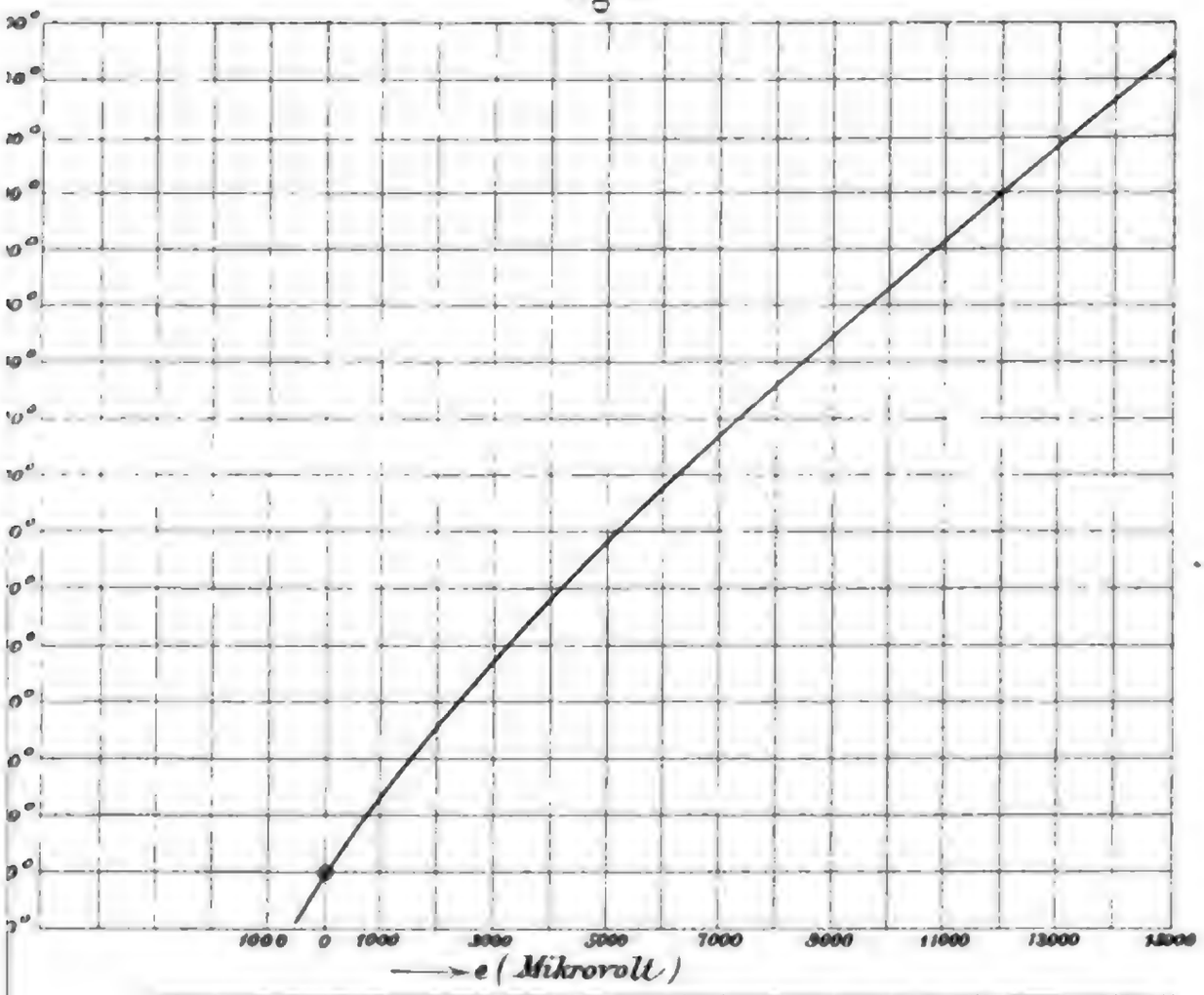

1000 0 1000 3000 5000 7000 9000 11000 13000 15000
e (Mikrovolt)

Fig. 9.

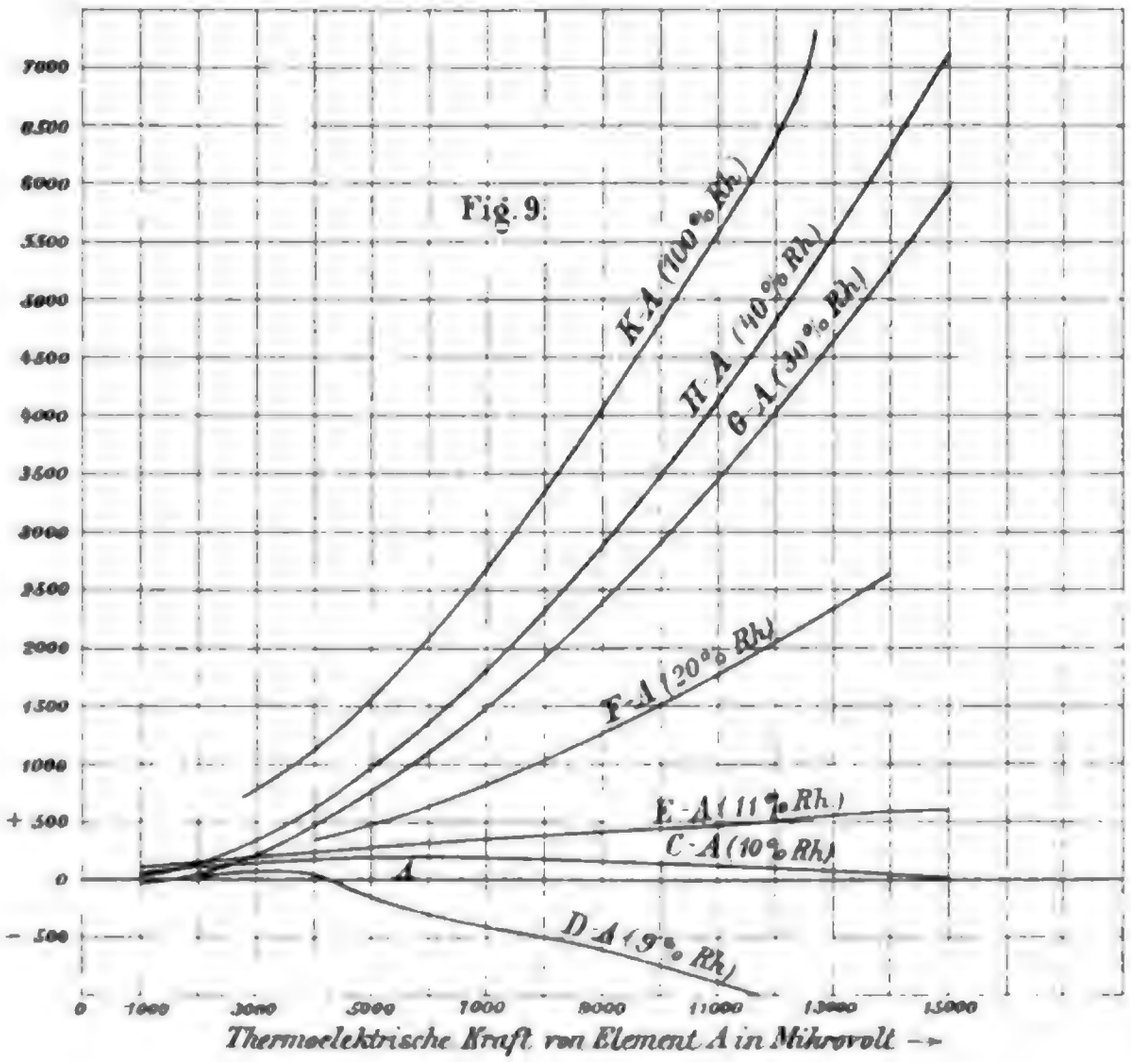

K-A (100 % Rh)
H-A (40 % Rh)
G-A (30 % Rh)
F-A (20 % Rh)
E-A (11 % Rh)
C-A (10 % Rh)
A
D-A (9 % Rh)
+ 500
0
- 500
0 1000 3000 5000 7000 9000 11000 13000 15000
Thermoelektrische Kraft von Element A in Mikrovolt

Fig. 4.

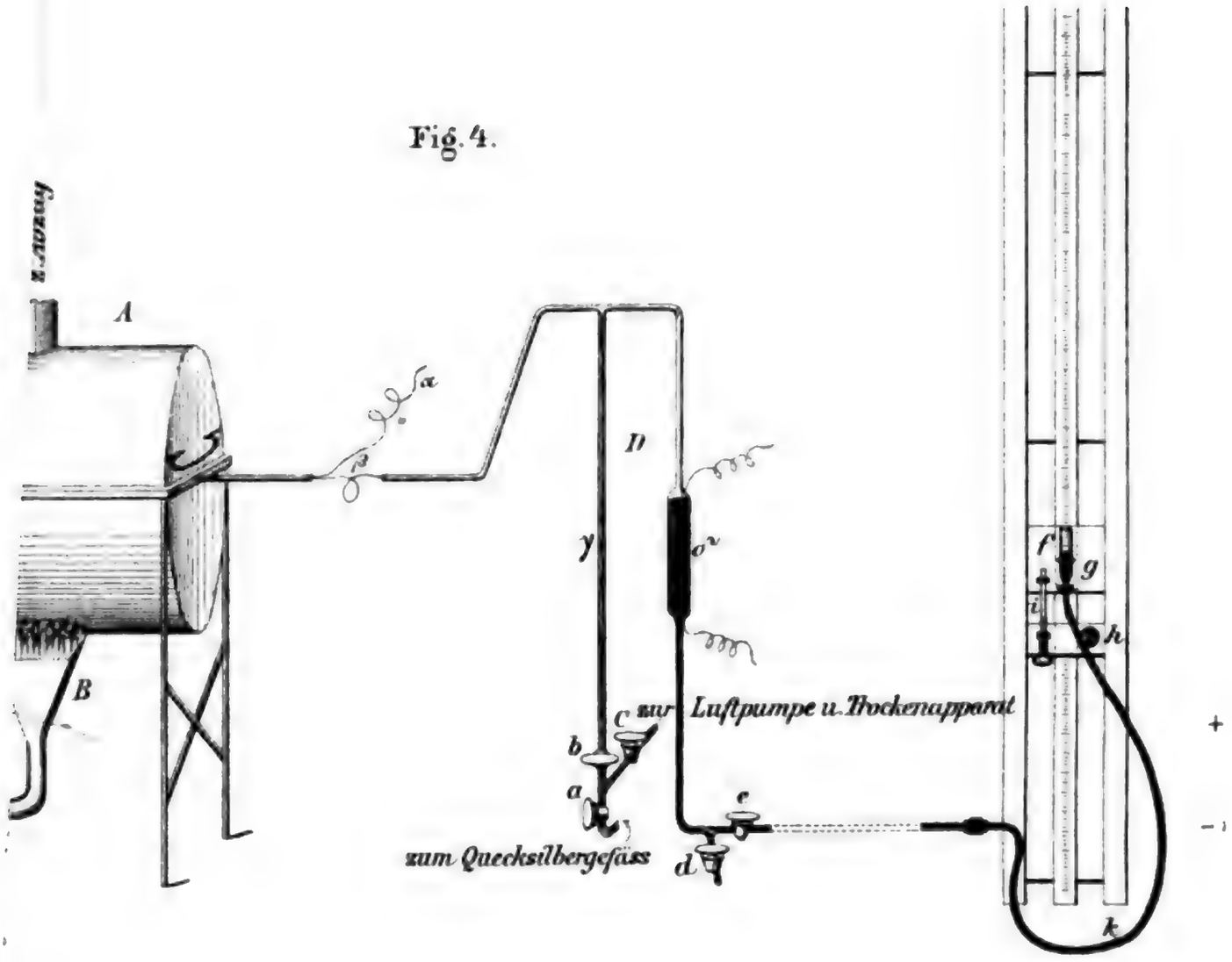


Fig. 7.

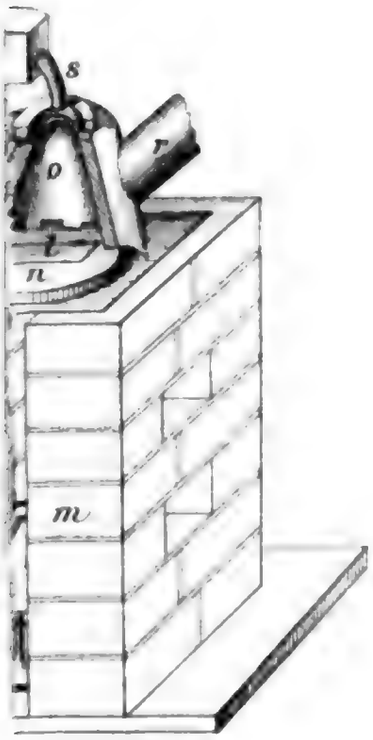
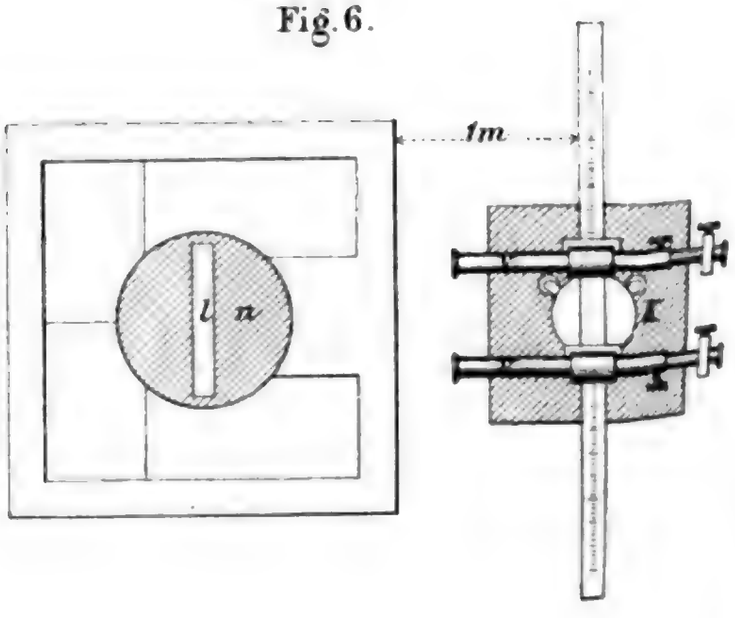


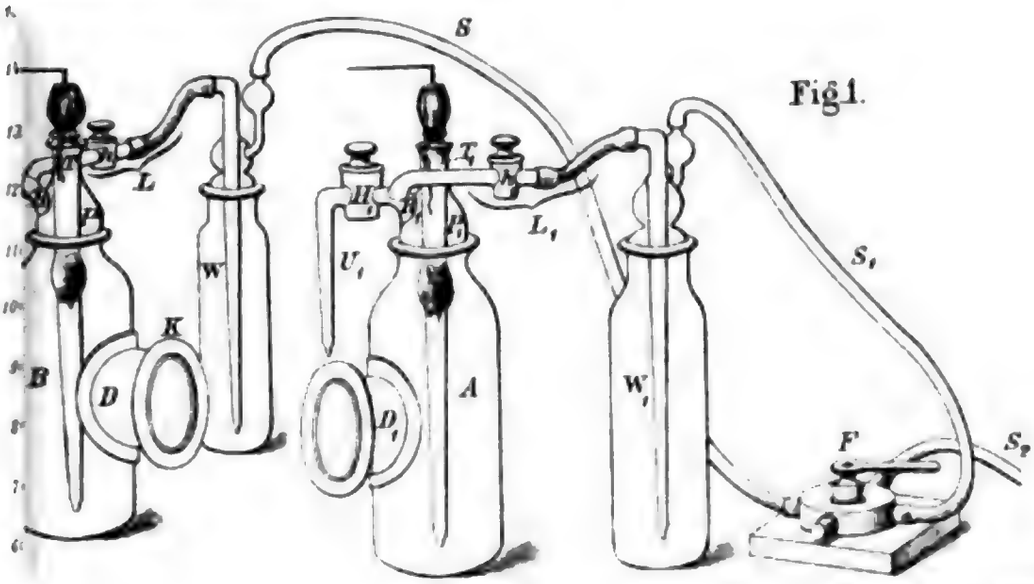
Fig. 6.



Saxén Fig. 1-3. Holborn und Wien Fig. 4-9.

Digitize

Fig. 1.



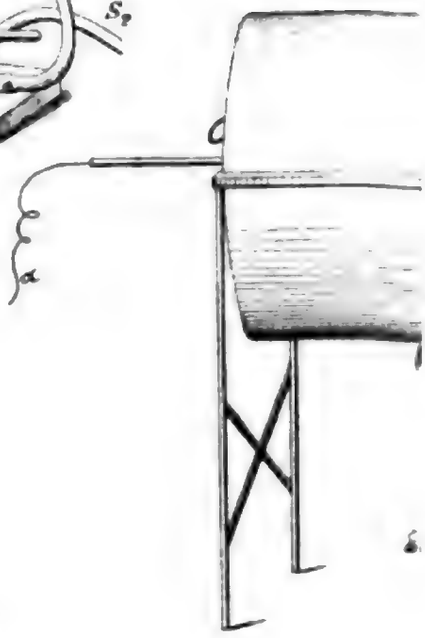


Fig. 3.

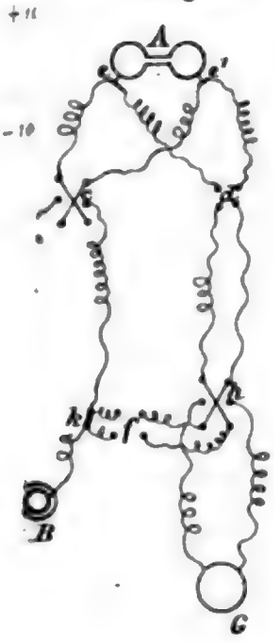
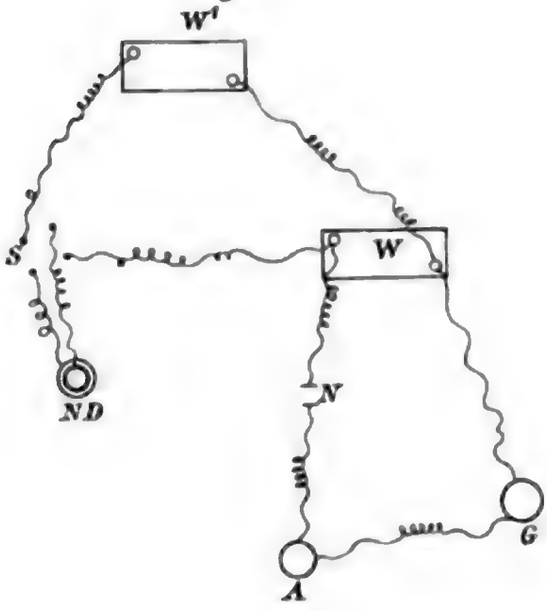


Fig. 2.



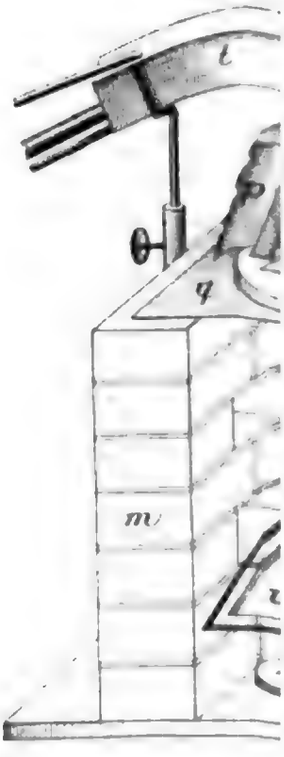
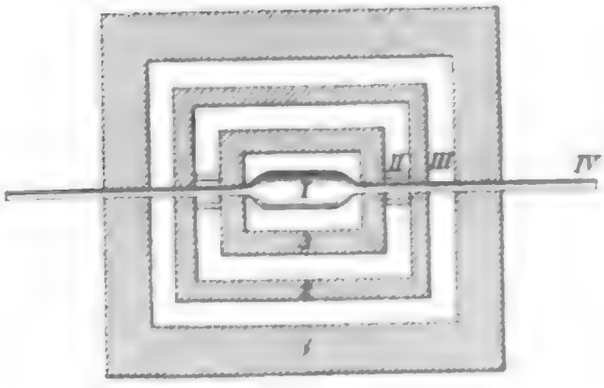


Fig. 5.



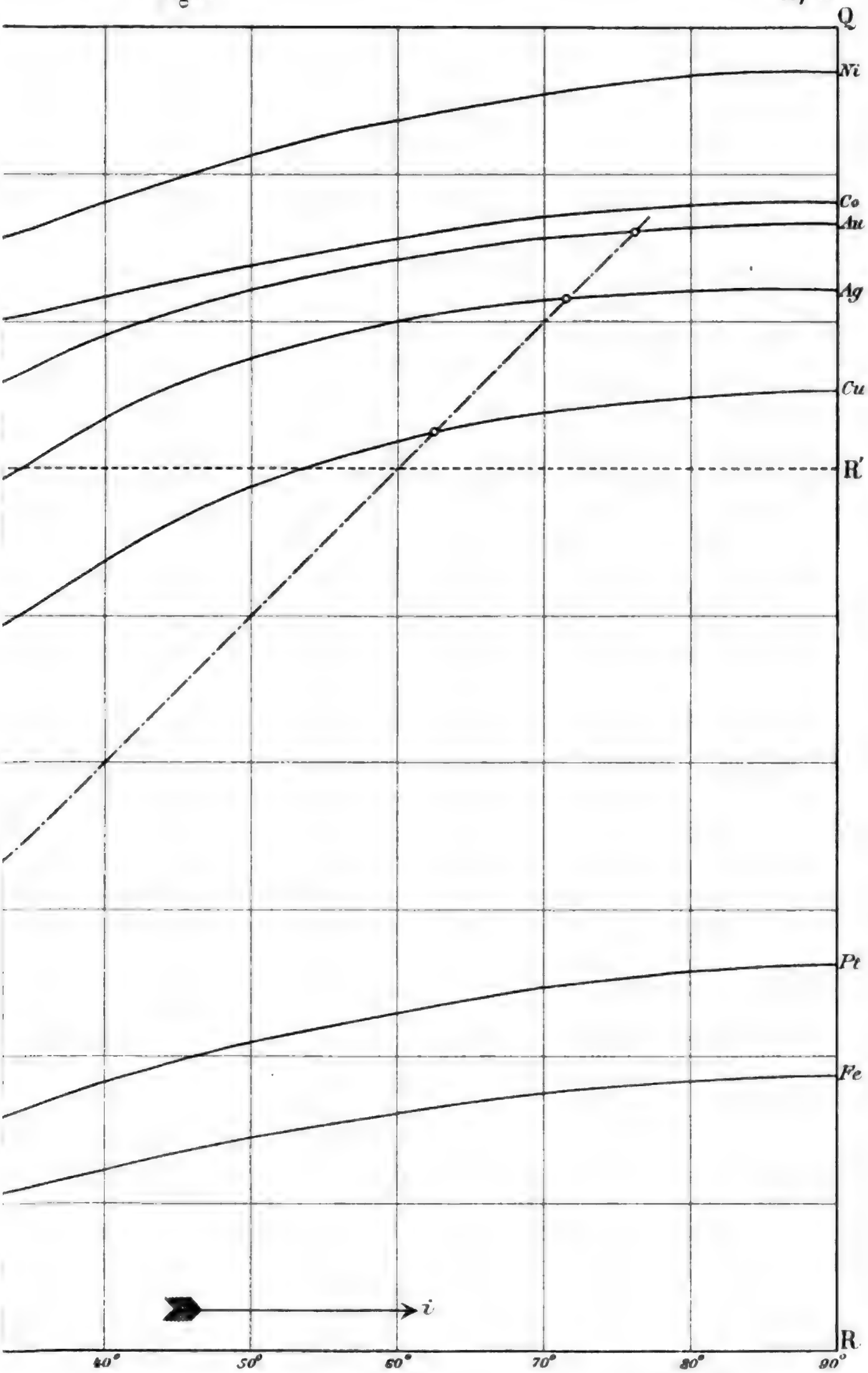
Digitized by Google

THE ASTOR LIBRARY NY

Digitized by Google

Fig. 2.

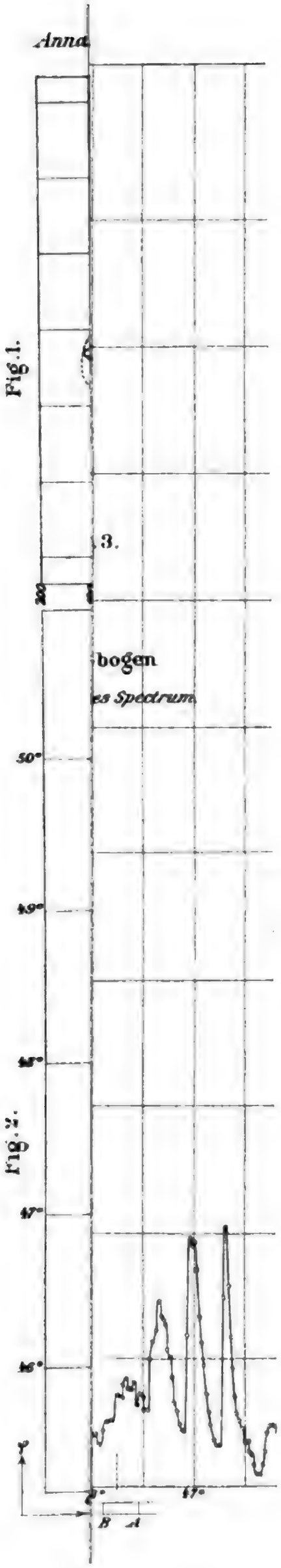
Taf. II.



(rothes Licht)

THE ASTOR LIBRARY
NY

Digitized by Google



HARVARD COLLEGE OBSERVATORY LIBRARY

Digitized by Google

HEATOR LIBRARY

1000
950
900
850
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
I
16

TOR LIBRARY

Digitized by Google

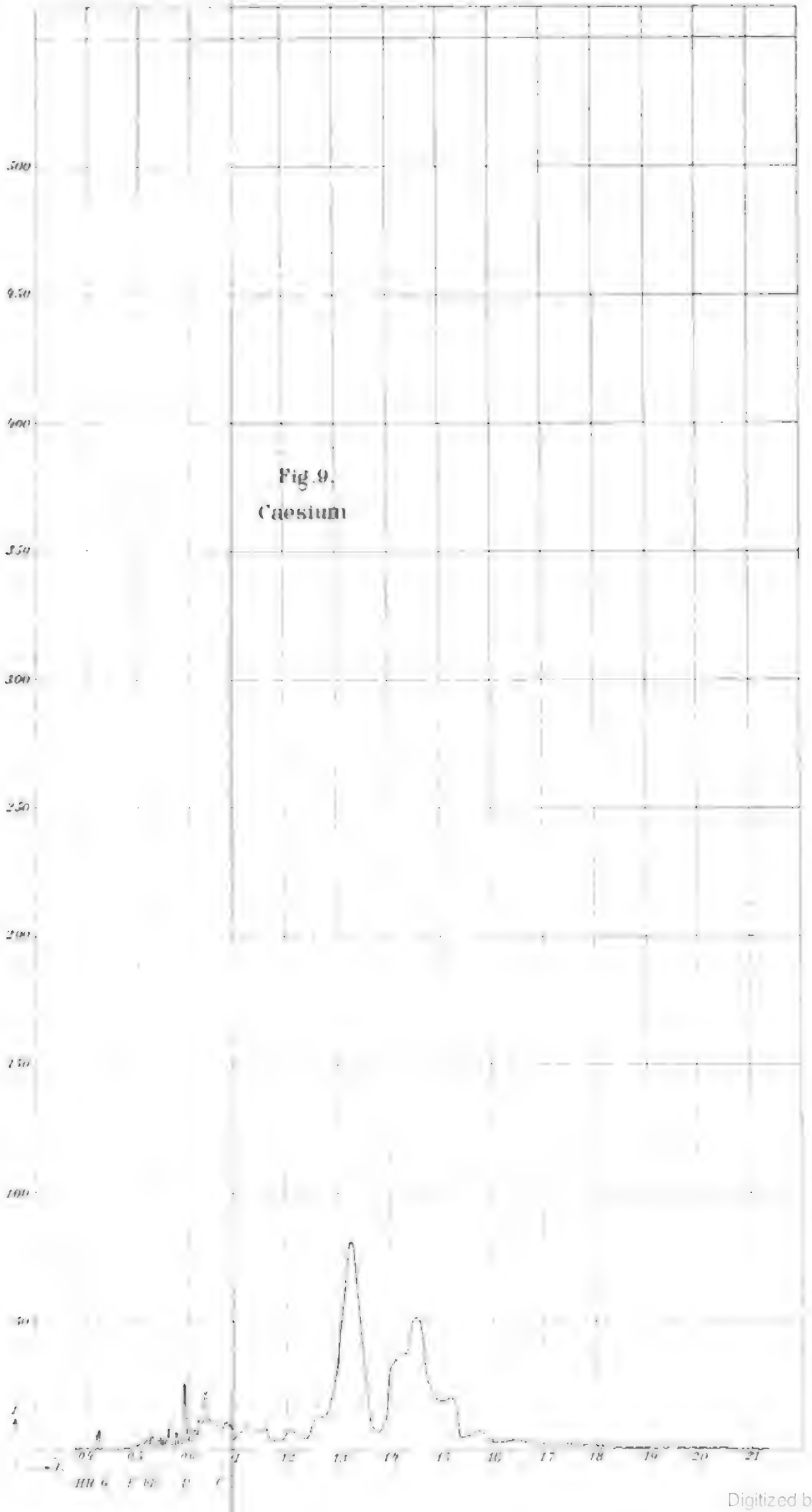
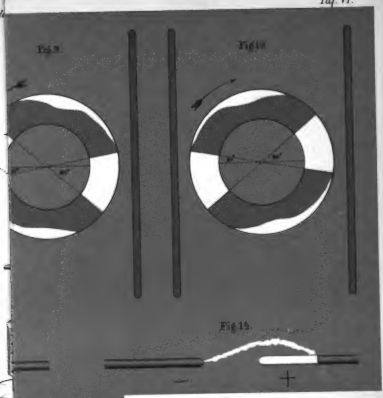


Fig. 9.
Caesium

Digitized by

ASTOR LIBRARY



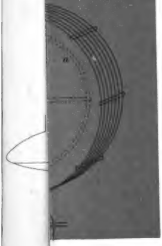
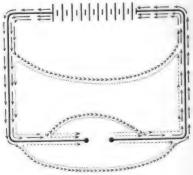


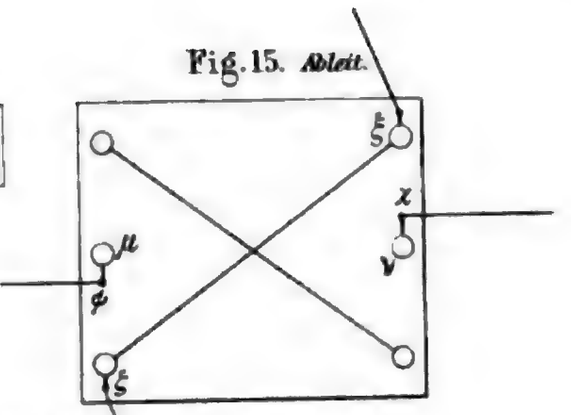
Fig.12.



Digitized by Google

Fig. 12.

Fig. 15. Ableit.



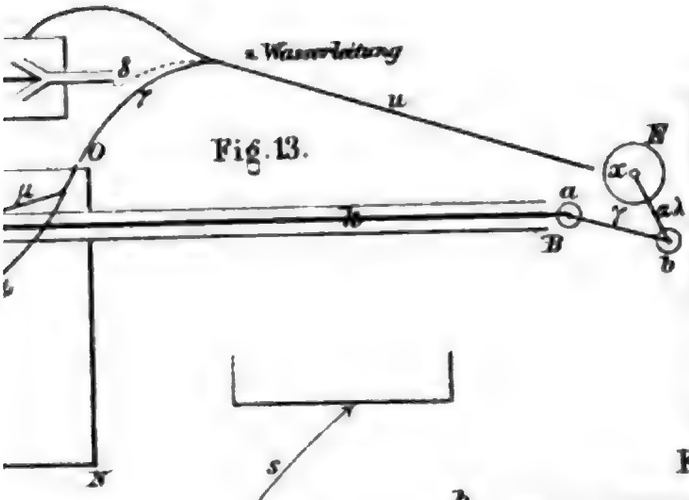
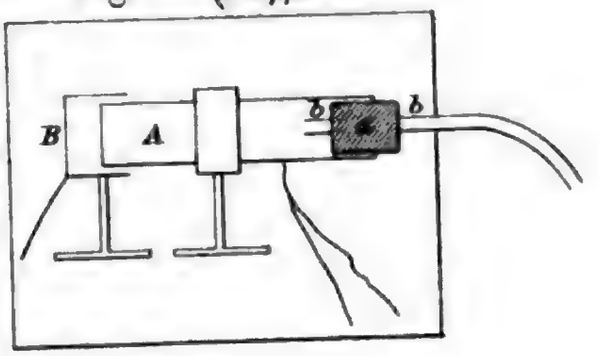


Fig. 21. d. Wippe I



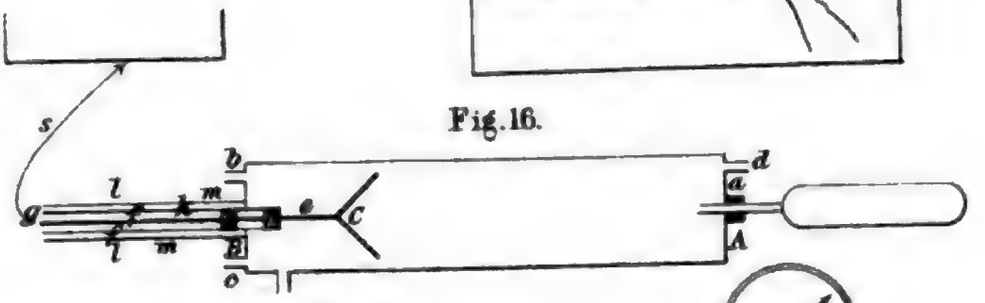
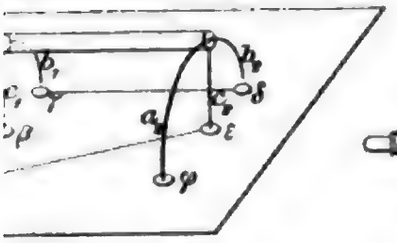


Fig. 14.



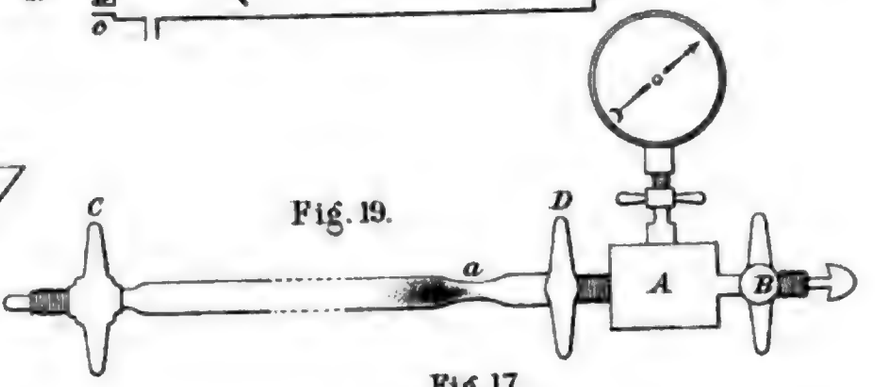


Fig. 17.

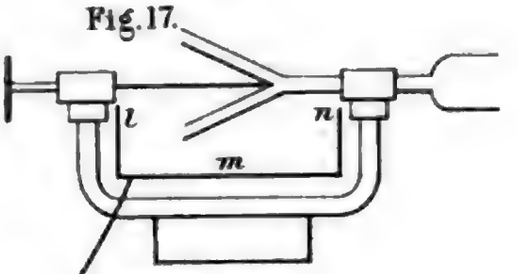


Fig. 22.

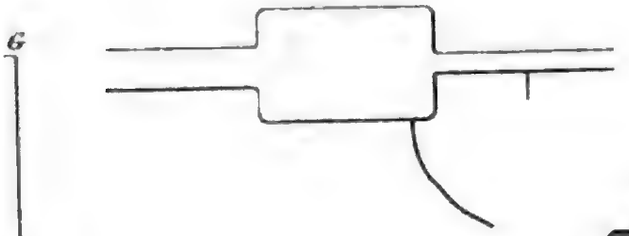


Fig. 23.

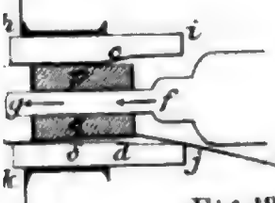


Fig. 18.

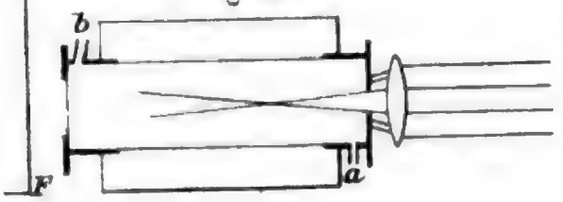
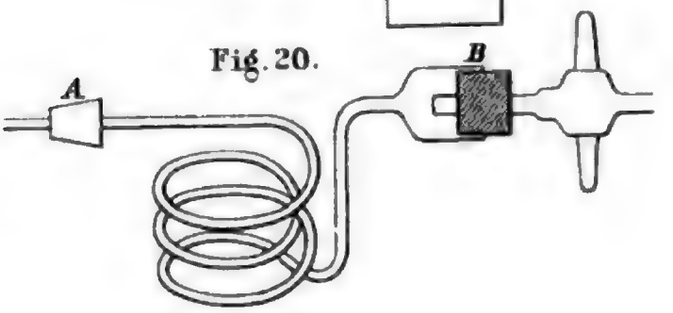


Fig. 20.



Digitized by Google

Fig. 4.

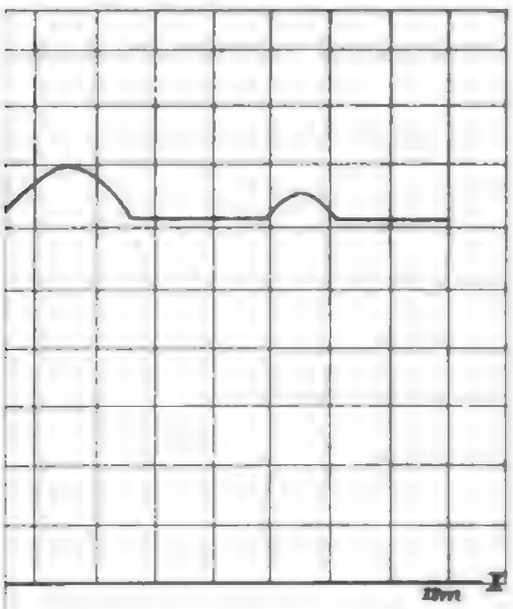
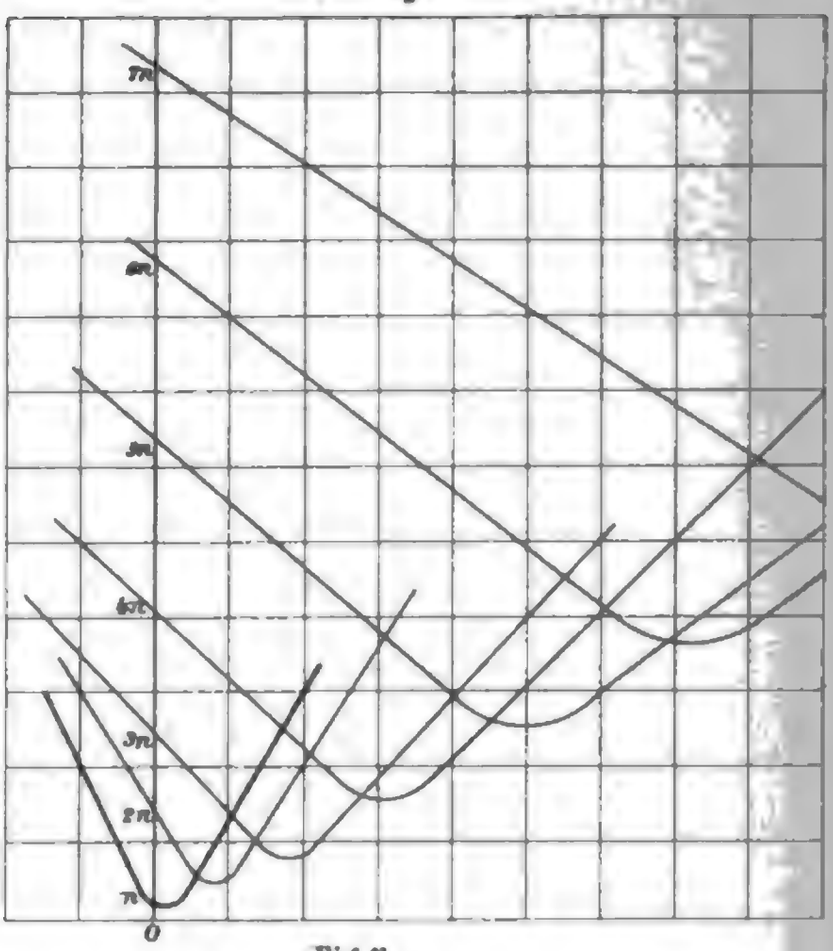


Fig. 10.



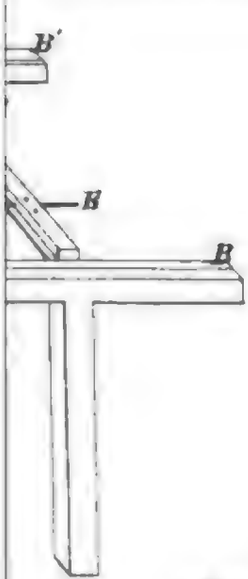


Fig. 11.

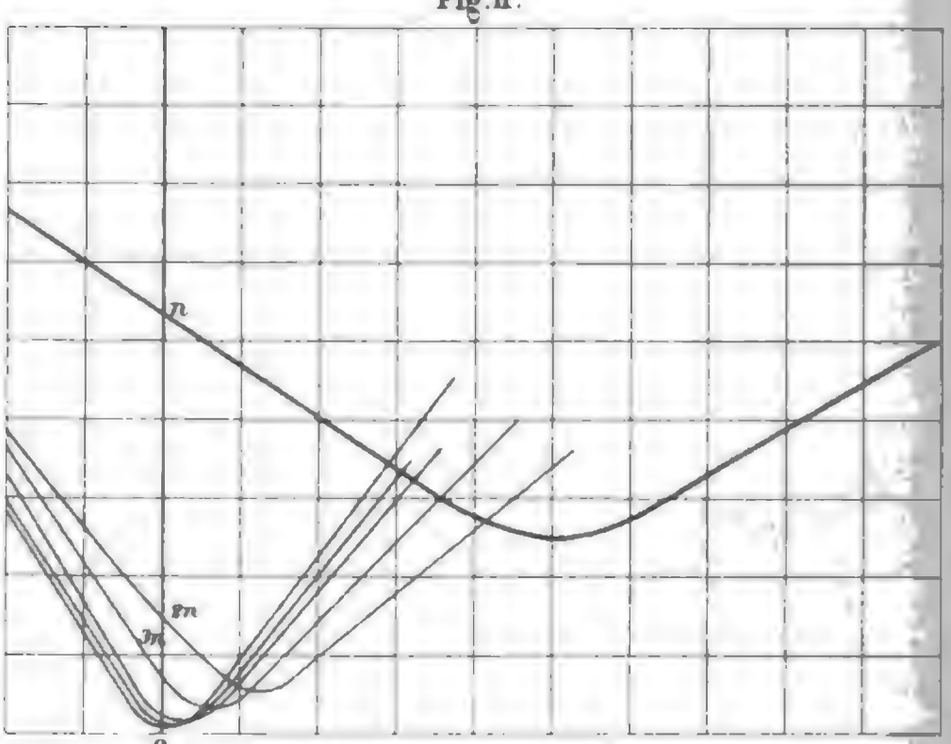


Fig. 6.

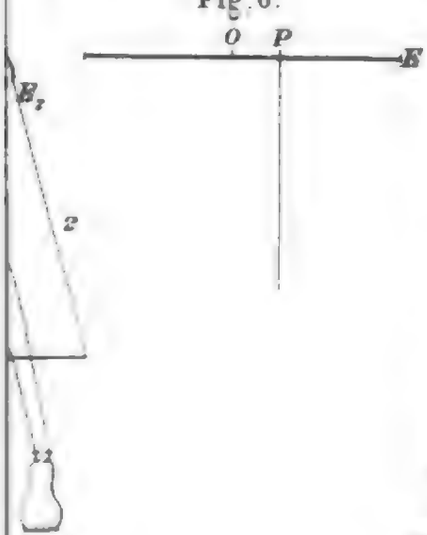


Fig. 9.

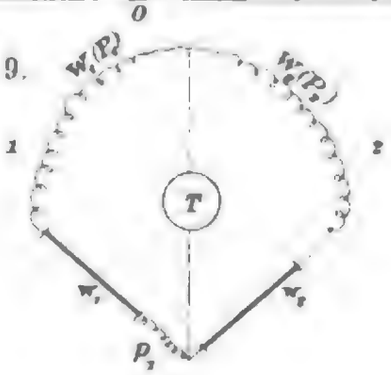


Fig. 7.

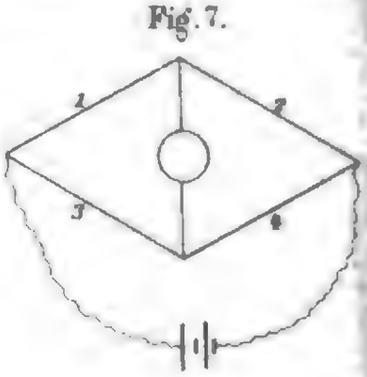
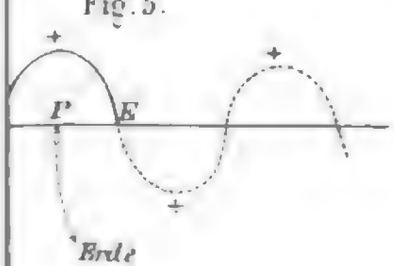
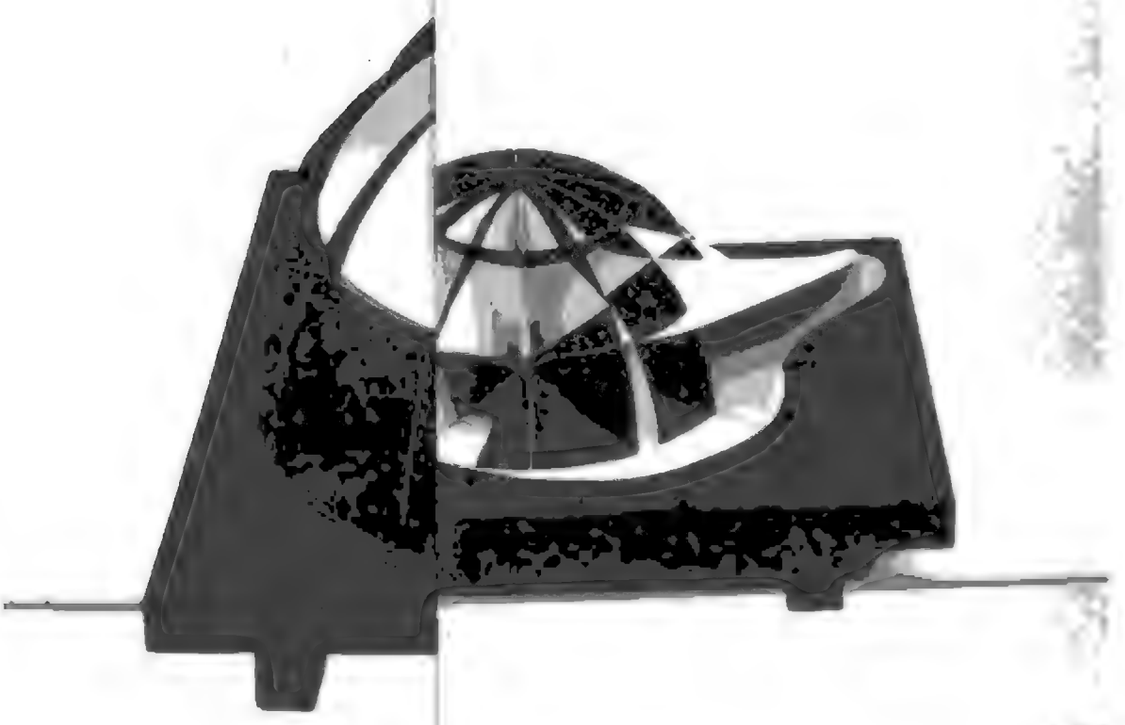
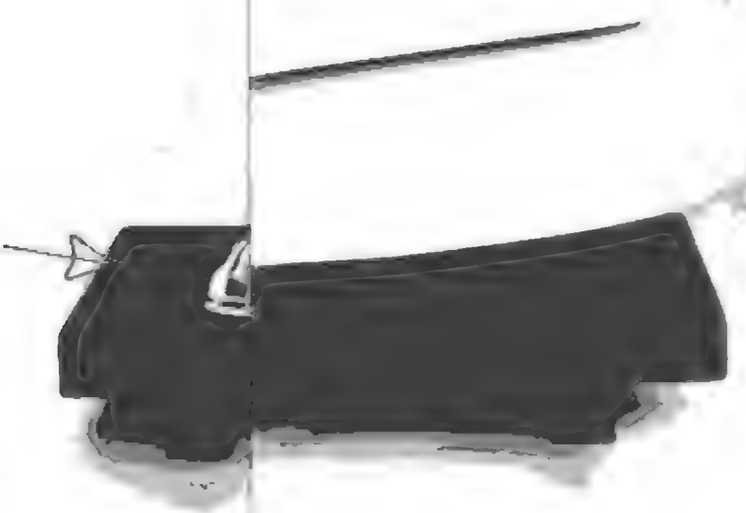


Fig. 5.



Digitized by Google





Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JAN 1 2 1940

Digitized by Google

Digitized by Google